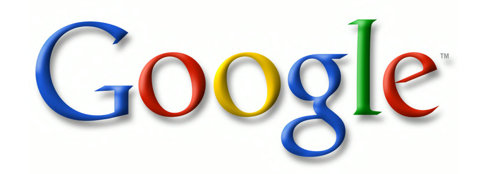


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

KF
1975



Digitized by Google


BIOLOGY
KF 1975

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben erschien:

Handbuch der chemischen Technologie.

Unter Mitwirkung von

Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. von Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Professor Dr. Prausnitz

herausgegeben von

Dr. Otto Dammer.

Erster Band. Mit 19
Zweiter Band. Mit 2

Band I, besonders
für die Bedürfnisse der **M**
dessen Schwerpunkt in de
im Druck, Band IV enthä
wie Band V, welcher die
Bänden behandelt, im näc

Chemisch

Dr. A. B
Chemiker in

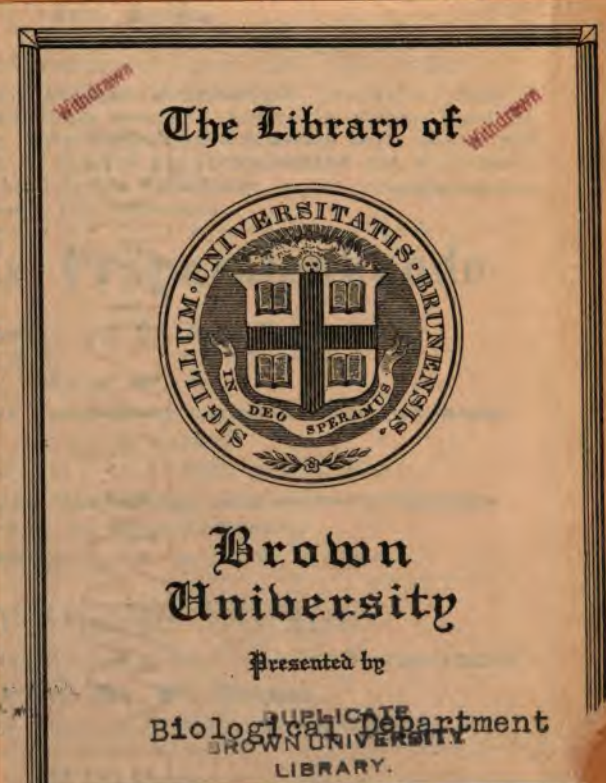
Band I: **Anleitung z**

Mit 102 Abb

Band II: **Anleitung**
von
Mit 41 Abbi

Theo

vom Standpunkte der
Von
Mit 26 Holzs



Soeben erschien:

Lehrbuch der Chemie.

Zum Gebrauch an Schulen und zur Selbstbelehrung.

Von **Dr. Eugen Steinhardt.**

(Organischer Teil bearbeitet unter Mitwirkung von **Dr. Ephraim.**)

═ *Zwei Teile.* ═

Erster Teil: **Anorganische Chemie.**

Mit 73 Abbildungen ... altafel. 8. 1895. geh. M. 6.—

Digitized by Google

LIBRARY
OF
ANATOMICAL LABORATORY,
BROWN - UNIV.

S. LEVY's

Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate.

Dritte neu bearbeitete und erweiterte Auflage

herausgegeben von

DR. A. BISTRZYCKI,

PRIVATDOCENT UND ASSISTENT AN DER KÖNIGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU BERLIN.

Mit 35 in den Text gedruckten Holzschnitten.

DUPLICATE
BROWN UNIVERSITY
LIBRARY.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1895.

Digitized by Google

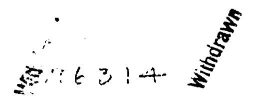
KF 1975



Brown University Library

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Digitized by Google



Vorwort zur ersten Auflage.

Vorliegendes Werkchen ist als ein Versuch zu betrachten, den Anfänger an der Hand von Beispielen in die organische Chemie einzuführen. Der Verfasser hat sich bemüht, zwar einfache und viel benutzte Präparate auszuwählen, diese Auswahl aber andererseits so zu treffen, dass möglichst alle Klassen der organischen Verbindungen als Haupttypen vertreten sind. Um den Selbstunterricht möglichst zu erleichtern, ist eine Reihe von Abbildungen beigegeben worden.

Da eine derartige Anleitung bisher noch nicht existiert, so hofft der Verfasser, dass sie den jüngeren Fachgenossen nützlich sein könnte. Zugleich spricht er aber die Bitte aus, dass die älteren Kollegen ihn auf die Schwächen des Buches aufmerksam machen und ihn mit ihren Erfahrungen unterstützen wollten.

Genf, im Januar 1887.

S. Levy.

Digitized by Google

Vorwort zur dritten Auflage.

Am 10. Juli 1892 wurde S. Levy in der Blüte der Jahre vom Tode ereilt.

Seine „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate“ hat in ihren ersten beiden Auflagen so freundliche Aufnahme und so weite Verbreitung gefunden, dass ich bei der mir übertragenen Herausgabe der dritten Auflage keine Veranlassung hatte, in der Anlage des Buches wesentliche Aenderungen vorzunehmen. Um so eingehender konnte ich mich mit einer Durcharbeitung der einzelnen Präparatenvorschriften befassen, bei welcher ich dem vornehmlich didaktischen Zwecke des Buches nach Möglichkeit Rechnung getragen habe. Etwa 20 Präparate, die mir für den Unterricht minder wichtig schienen, wurden durch andere, wie ich hoffe, zweckmässigere, ersetzt. Neu hinzugekommen ist eine kurze Einleitung. Sie soll namentlich denen, welche das Buch zum Selbstunterricht benutzen, einige allgemeine Ratschläge erteilen. Erheblich erweitert sind die Anleitungen zur Prüfung des chemischen Verhaltens und der Reinheit der dargestellten Präparate, da ich auf Grund langjähriger Unterrichtserfahrungen die Ausführung dieser Prüfungen als pädagogisch ausserordentlich wertvoll und notwendig betrachte.

Bei den Präparaten aus der Fettreihe sind ihre der Genfer Nomenklatur entsprechenden Namen in der Ueberschrift durch *Kursivdruck* hervorgehoben worden. Wenn diese „offiziellen Namen“ bei den Präparaten aus der aromatischen Reihe fehlen, so hat dies darin seinen Grund, dass der Genfer Kongress über die aromatischen Verbindungen keine allgemeinen Beschlüsse gefasst hat.

Dass die Litteraturnachweise, wie auch die Angaben über die physikalischen Konstanten der Präparate sorgfältig revidiert, ergänzt und, soweit erforderlich, verbessert worden sind, ist wohl selbstverständlich.

Charlottenburg, im Juni 1895.

A. Bistrzycki.


Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

Digitized by Google

Hilfspräparate.

Digitized by Google

Abkürzungen.

Am. ch. J.	=	American Chemical Journal.
Ann.	=	Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bis Band **168** (1873) unter dem Titel: Annalen der Chemie und Pharmacie.
Ann. chim. phys.	=	Annales de Chimie et de Physique.
Ber.	=	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull.	=	Bulletin de la Société chimique de Paris.
Chem. News	=	Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Soc.	=	Journal of the Chemical Society. London.
Chem.-Ztg.	=	Chemiker-Zeitung. Cöthen.
Compt. rend.	=	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
D. p. J.	=	Dinglers Polytechnisches Journal.
D. R.-P.	=	Deutsches (Reichs-)Patent.
Fres.	=	Zeitschrift für analytische Chemie. Herausgegeben von Fresenius.
Gazz. chim.	=	Gazzetta chimica Italiana.
Jahresb.	=	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Giessen, Braunschweig.
Journ. d. Pharm.	=	Journal de Pharmacie.
J. pr. Ch.	=	Journal für praktische Chemie.
Monatsh.	=	Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.
Monit.	=	Le Moniteur scientifique du Docteur Quesneville.
Pog. Ann.	=	Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von J. C. Poggendorff, fortgesetzt von G. Wiedemann.
Rec.	=	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.

Digitized by Google

Techn. Jahresb. = Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie.
Zeitschr. = Zeitschrift für Chemie.
Z. f. angew. Ch. = Zeitschrift für angewandte Chemie.

N. F. = Neue Folge.
Rep. = Repertorium.
Suppl. = Supplementband.

Bei Angaben über den Prozentgehalt einzelner Bestandteile in Mischungen sind auch bei Flüssigkeiten (z. B. Alkohol) stets Gewichtsprozente gemeint, wenn nicht ausdrücklich Volumprozente genannt sind.

Digitized by Google

Einleitung.

Dem Anfänger in präparativen organisch-chemischen Arbeiten seien folgende allgemeine Arbeitsregeln zur Beachtung empfohlen:

Nie beginne man die Darstellung eines Präparates, bevor man über die in Betracht kommenden chemischen Vorgänge völlig im klaren ist und sich über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien sowie der Zwischen- und Endprodukte genau informiert hat. Diese Kenntnisse sind für eine zweckmässige Darstellungsart der einzelnen Präparate meist unbedingt erforderlich. Wer z. B. Aethylbromid darstellen wollte, ohne zu wissen und stets zu berücksichtigen, dass es schon bei $38,4^0$ siedet, würde es sicherlich in sehr mangelhafter Ausbeute erhalten, weil er die besonderen Vorsichtsmassregeln unterlassen würde, welche nötig sind, um das Verdunsten des Aethylbromids zu verhindern. Ebenso muss man bei der Darstellung des Acetylchlorids wissen, dass es durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt und verunreinigt wird, weshalb diese fernzuhalten ist.

Aehnliche Beispiele lassen sich noch in zahlloser Menge anführen.

Ueber die Eigenschaften der Zwischen- und der Endprodukte kann sich der Lernende zunächst natürlich nur aus Büchern unterrichten. Dagegen versäume er nicht, die Eigenschaften der Ausgangsprodukte aus eigener Anschauung in kleinen Reagensglasversuchen kennen zu lernen und so seine praktische Erfahrung nach Möglichkeit zu vergrössern. Wer z. B. Benzoesäure in die Hand bekommt, um deren Ester herzustellen, benutze die Gelegenheit, um sich von den

Digitized by Google

Löslichkeitsverhältnissen und der ausserordentlichen Sublimationsfähigkeit der Säure zu überzeugen. Solche Versuche sind immer anzuraten, dann aber ganz besonders geboten, wenn man über die Reinheit der vorliegenden Ausgangsmaterialien im Zweifel ist. Durch einige wenige kleine Versuche kann man bisweilen feststellen, dass das vorliegende Material nicht rein genug zur Verwendung ist.

Doch nicht nur die qualitativen, sondern auch die quantitativen Verhältnisse der Ausgangsprodukte sind zu berücksichtigen. Stets berechne man nach der Reaktionsgleichung, welche Mengen der aufeinander einwirkenden Verbindungen theoretisch erforderlich sind, und vergleiche damit die Mengenverhältnisse, welche die betreffende praktische Vorschrift verlangt. Bemerkt man Abweichungen, so suche man den Zweck derselben zu ergründen.

Geht man nun an die Darstellung des Präparates, so achte man bei der Wahl der erforderlichen Gefässe besonders auf eine angemessene Grösse und eine zweckmässige Form derselben. Die in organisch-präparativen Arbeiten noch Unerfahrenen pflegen von ihrer anorganisch-analytischen Thätigkeit her eine besondere Vorliebe für das Arbeiten in Bechergläsern zu haben. Dieselben eignen sich jedoch nur für gewisse präparative Zwecke; im allgemeinen sind Kolben und zwar besonders die billigen und widerstandsfähigen Rundkolben die Gefässe, in denen der organische Chemiker im Laboratorium seine Reaktionen vor sich gehen lässt. Die Verwendung von Kolben hat u. a. den grossen Vorteil, dass man sie bequem luftdicht verschliessen und so die Verdunstung der oft flüchtigen organischen Substanzen, sowie den häufig sehr schädlichen Zutritt von Luft verhindern kann.

Auch das Krystallisieren nimmt man gewöhnlich nur dann in Schalen oder Bechergläsern vor, wenn man dabei das Lösungsmittel verdunsten lassen will. Handelt es sich aber, wie in den meisten Fällen, um Krystallisationen, die beim Erkalten heisser Lösungen eintreten sollen, so lässt man sie in Erlenmeyerschen oder gewöhnlichen Stehkolben vor sich gehen. Setzt sich die auskrystallisierende Substanz fest

Digitized by Google

an die Glaswandung an, so kann man sie mit einem (nötigenfalls gebogenen) Glasstabe loslösen, was bei Verwendung Erlenmeyerscher Kolben besonders leicht ausführbar ist.

In den folgenden Vorschriften ist nie angegeben, wie viel des Lösungsmittels zum Krystallisieren einer gewissen Substanzmenge erforderlich ist. Einen Anhalt dafür liefern einige Vorversuche, die man mit wenigen Dezigrammen der Substanz in Reagensgläsern anstellt. Hat man so annähernd ermittelt, wie viel des siedenden Lösungsmittels eine Substanz zur Lösung braucht, so übergiesst man die fein gepulverte Verbindung in einem Kolben mit einer zur Auflösung noch nicht hinreichenden Menge des heissen Lösungsmittels, erhitzt zum Sieden — wenn erforderlich, am Rückflusskühler — und setzt nun so lange Lösungsflüssigkeit hinzu, bis vollständige Lösung der Substanz eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird dann filtriert und erkalten gelassen. Dies ist die allgemein übliche Art der Krystallisation; auf bisweilen erforderliche Abweichungen von dieser Methode wird nötigenfalls hingewiesen werden.

Ist die Darstellung eines Präparates wesentlich anders verlaufen, oder ist die Ausbeute erheblich geringer, als die Vorschrift sie angiebt, so wiederhole man die Darstellung. Unerfahrene glauben sehr häufig, bei einer solchen Wiederholung wenig oder nichts mehr lernen zu können; sie halten die darauf zu verwendende Zeit für verloren und meinen, es genüge, bei der ersten, missglückten Darstellung die „Prinzipien“ derselben hinreichend kennen gelernt zu haben. Jeder ältere Chemiker kennt die Verkehrtheit dieser Anschauung und weiss, dass ein aufmerksamer Beobachter bei der zweiten und dritten und oft auch noch bei der zehnten Darstellung eines Präparates zahlreiche und wichtige Erfahrungen machen kann. In der Technik denkt man nicht an die Aufnahme der Fabrikation eines Präparates, ehe die Darstellung desselben 10mal oder noch viel öfter ausprobiert worden ist.

Hat man ein Präparat in befriedigender Weise dargestellt, so unterlasse man nie, die speziellen und die Klassenreaktionen desselben, soweit angängig, anzustellen. Am Schlusse der einzelnen Präparatenvorschriften sind stets die

Digitized by Google

wichtigsten physikalischen Eigenschaften und spezielle chemische Reaktionen der betreffenden Substanz genannt, doch sei, namentlich mit Rücksicht auf die nicht ausführlich erörterten Klassenreaktionen der einzelnen Verbindungen, das Nachschlagen derselben in einem Lehrbuche ausdrücklich empfohlen. Auf die Reinheit der erhaltenen Substanz achte man besonders und überzeuge sich davon nach Möglichkeit durch qualitative Proben und in geeigneten Fällen, von denen mehrere bezeichnet werden sollen, auch durch quantitative Analysen.

Eine der bequemsten und beliebtesten Methoden zur Identifizierung eines festen Körpers und zur Kontrolle seiner Reinheit ist die Bestimmung des Schmelzpunktes. In eine dünnwandige, an ihrem unteren Ende zugeschmolzene, etwa 1 mm weite Glaskapillare bringt man einige Milligramme der fein gepulverten, trockenen, reinen Substanz, lässt sie durch Aufklopfen des Röhrchens nach unten gleiten und drückt sie mit einem ausgeglühten Platindraht oder einem sauberen Glasfaden zu einer 2—3 mm hohen Schicht zusammen. Dieses Röhrchen befestigt man nun mittelst eines Kautschukringes oder besser eines schmalen Platinblechstreifens so an einem auf seine Richtigkeit geprüften Thermometer, dass die Substanz sich dicht an der Mitte des Quecksilbercylinders befindet. Das Thermometer wird mit Hilfe eines Korkstopfens, der seitlich angeschnitten ist, also nicht luftdicht schliesst, so weit in die zu zwei Drittel mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Kugel eines Schmelzpunktkolbens (Fig. 1) gesenkt, dass sich der Quecksilbercylinder und die Substanz in der Mitte der Flüssigkeit befinden. Bei vorsichtigem Erhitzen des Kölbchens lässt sich leicht beobachten, bei welcher Temperatur der Körper schmilzt. Das Schmelzen erfolgt, wenn er rein ist, vollständig innerhalb 1—2 Graden. Enthält die Substanz auch nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen, so wird

Fig. 1.

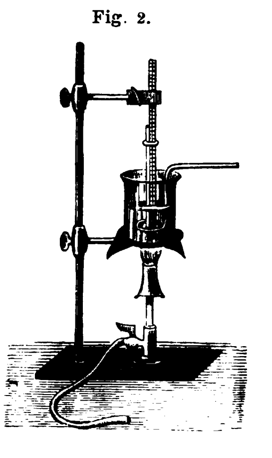


Digitized by Google

der Schmelzpunkt meist erniedrigt und unscharf. Beim Erhitzen des Kolbens bewege man die Flamme rings um ihn herum, halte aber die Hand nicht direkt unter den Kolben, sondern zur Seite, und bringe die Augen nicht ganz dicht an den Kolben.

In der konzentrierten Schwefelsäure kann man Schmelzpunkte bis ungefähr 270° beobachten; liegt der Schmelzpunkt höher, so erhitzt man die Substanz in gleicher Weise in geschmolzenem Paraffin, das gewöhnlich eine Beobachtung bis etwa 330° gestattet. Bei Verbindungen, die sehr niedrig schmelzen (etwa bis 70°), bedient man sich des in Fig. 2 abgebildeten Apparates, der mit Wasser gefüllt ist. Durch Rühren mit einem an seinem unteren Ende ringförmig gebogenen Glasstabe erhält man die Temperatur des Bades gleichmässig. Für sehr explosive Substanzen eignet sich diese Art der Schmelzpunkts- (bezw. Zersetzungspunkts-) Bestimmung nicht.

Fig. 2.



Bei Arbeiten mit organischen Verbindungen ist in zweifacher Hinsicht besondere Vorsicht geboten. Man lasse nie ausser acht, dass sehr viele organische Substanzen mehr oder minder **giftig** und die meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel sehr leicht brennbar, also **feuergefährlich** sind. Was die Giftigkeit der Substanzen betrifft, so berücksichtige man stets, dass viele derselben nicht bloss dann schädlich wirken, wenn sie in den Magen oder die Atmungsorgane, oder durch äussere Verletzungen in die Blutbahn gelangen, sondern dass auch die unverletzte Haut im stande ist, zahlreiche organische Stoffe und mehr noch alkoholische, ätherische und ähnliche Lösungen derselben schnell aufzunehmen und dadurch Vergiftungen herbeizuführen.

Der sicherste Schutz gegen diese Gefahr liegt in der Beobachtung peinlichster Sauberkeit. Kommt trotzdem die Haut mit giftigen oder verdächtigen Substanzen in Berührung, so wasche man sich sofort. Vor dem Einatmen schädlicher

Digitized by Google

oder unangenehmer Dämpfe und Gase schütze man sich, indem man, wenn solche sich entwickeln, unter dem Abzuge arbeitet. Auch dann arbeite man, soweit es angängig ist, in Digestorien, wenn bei der betreffenden Operation zwar an sich keine schädlichen Dämpfe verbreitet werden, jedoch durch das Platzen eines erhitzten Gefässes und ähnliche Zufälle entwickelt werden können; z. B. können bei der Fraktionierung des Benzylchlorids die übergehenden Dämpfe so vollständig verdichtet werden, dass sie neben dem Apparate kaum zu riechen sind. Platzt aber dabei der Fraktionierkolben und fliesst das Benzylchlorid aus, so können seine stechend riechenden und die Augen reizenden Dämpfe den betreffenden Arbeitsraum für Stunden oder Tage unbenutzbar machen, weshalb es sich empfiehlt, die Fraktionierung des Benzylchlorids im Digestorium vorzunehmen.

Auch das Abwägen oder Abmessen stark riechender Stoffe (Phosphorchloride, Kaliumcyanid, Brom u. s. w.) muss im Digestorium geschehen.

Gleiche Aufmerksamkeit erfordern die feuergefährlichen Lösungsmittel, Alkohol, Ligroin, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Nie dürfen dieselben in Schalen oder in Kolben ohne Kühler erhitzt oder in der Nähe einer Flamme umgegossen werden. Die schweren Dämpfe derselben, namentlich von Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol, fliessen oft meterweit auf den Tischplatten entlang und entzünden sich dann an weitab stehenden Flammen. Das Erhitzen solcher leicht brennbaren Flüssigkeiten nimmt man entweder in Baumannschen Sicherheitswasserbädern (Fig. 7) vor oder in Wasserbädern, in die man von Zeit zu Zeit siedendes Wasser einfüllt, das man in gehöriger Entfernung heiss macht. Auch kann man, wenn man auf dem Arbeitsplatze Dampf zur Verfügung hat, das Wasserbad, in dem jene Flüssigkeiten erhitzt werden, durch Einleiten von Dampf im Sieden halten. — Ueber Aufbewahrung von Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, siehe bei Aether (S. 19).

Digitized by Google

1. Aethylbromid: $C_2H_5Br = CH_3.CH_2Br$,

Bromäthan, gewöhnlich inkorrekt Bromäthyl genannt.

Litteratur: de Vrij, Jahresber. f. 1857, 441; Techn. Jahresb. f. 1878, 588; Riedel, D.R.-P. 52982, vergl. Ber. (1891) **24c**,105.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Alkohol)}}{C_2H_5OH} + H_2SO_4 = \underset{\text{(Aethylschwefelsäure)}}{C_2H_5O.SO_2.OH} + H_2O.$$

$$C_2H_5O.SO_2.OH + KBr = C_2H_5O.SO_2.OK + HBr$$
$$= \underset{\text{(Aethylbromid)}}{C_2H_5Br} + HO.SO_2.OK.$$

Darstellung:

119 g Kaliumbromid,
238 g konzentrierte Schwefelsäure,
119 g Alkohol,
80 g Wasser.

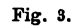
Zu 238 g roher, konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,830 = 92prozentig), welche sich in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt befinden, giesst man unter starkem Umschwenken des Kolbens, ohne zu kühlen, rasch 119 g Alkohol [1]). Nach dem Erkalten des Gemisches versetzt man es allmählich mit 80 g kaltem Wasser, wobei man den Kolben unter dem Strahl der Wasserleitung abkühlt, und fügt sodann 119 g gepulvertes Kaliumbromid (oder die äquivalente Menge Natriumbromid — vergl. bei Brombenzol) hinzu. Der Kolben wird nun mit

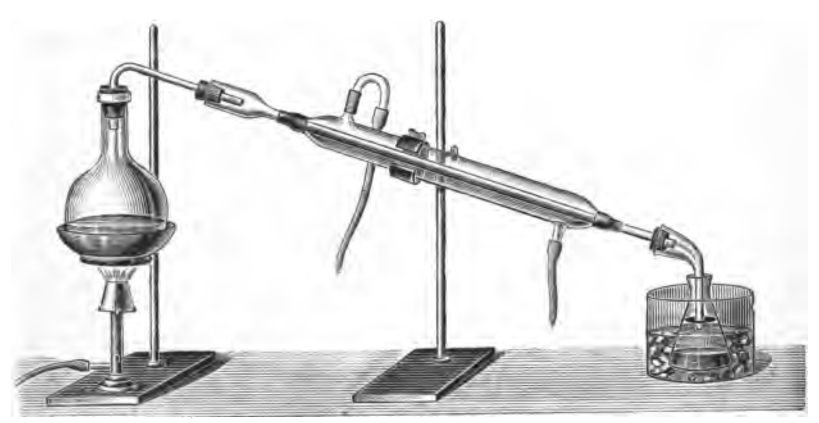
[1]) Unter Alkohol schlechtweg ist hier und im folgenden stets solcher von 93 Gewichtsprozent (spez. Gew. = 0,815 bei 15°) zu verstehen.

Digitized by Google

einem Korken verschlossen, der ein kurzes Knierohr trägt. An dieses schliesst sich ein langer absteigender Kühler, an dessen unterem Ende ein gebogener Vorstoss befestigt wird. Derselbe taucht in einen offenen *Erlenmeyer*schen Kolben, in welchem sich etwas Eiswasser befindet, bis dicht unter die Oberfläche des Wassers (Fig. 3).

Wird der Kolben auf dem Sandbade erhitzt, so müssen zunächst Luftblasen am Ende des Vorstosses entweichen —


Fig. 3.

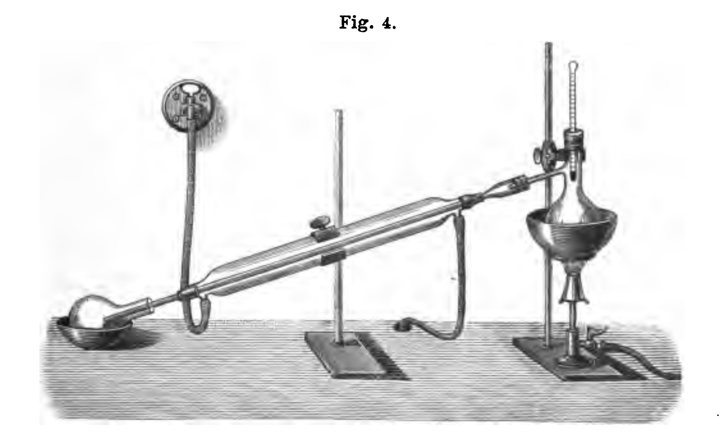


sonst ist der Apparat undicht; dann beginnt unter starkem Schäumen das Aethylbromid überzudestillieren und sinkt in dem vorgelegten Kolben unter dem Wasser zu Boden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Aethylbromid übergeht. Durch allmähliches Tieferstellen des *Erlenmeyer*schen Kolbens sorgt man dafür, dass der Vorstoss stets nur ein wenig in das Wasser eintaucht. Das Destillat wird im Scheidetrichter sorgfältig vom Wasser getrennt, in einer Kältemischung aus Schnee oder klein zerstossenem Eis (3 Teile) und Kochsalz (1 Teil) stark abgekühlt und so lange mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis diese sich am Boden des Gefässes ansammelt. Der Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure befreit das Aethylbromid von einer geringen Menge Aether, welcher bei der Darstellung

Digitized by Google

als Nebenprodukt entsteht. Von der den Aether gelöst enthaltenden Schwefelsäure wird das Aethylbromid im Scheidetrichter abgehoben, darauf mit seinem mehrfachen Volumen Eiswasser zweimal durchgeschüttelt und, nachdem es wieder sorgsam vom Wasser getrennt worden ist, auf einige etwa erbsengrosse Stückchen entwässertes Calciumchlorid gegossen, welche sich in einem trockenen Fraktionierkölbchen befinden. Dasselbe soll von der Flüssigkeit etwa zur Hälfte angefüllt

Fig. 4.



werden. Man lässt es verkorkt etwa 24 Stunden in einem kalten Raume (Eisschrank) stehen, senkt dann mit Hilfe eines durchbohrten Korkstopfens ein Thermometer so weit ein, dass dessen Quecksilbercylinder sich etwas unterhalb des seitlichen Abflussrohres befindet, verbindet dieses mit einem trockenen, langen absteigenden Kühler und destilliert das Aethylbromid langsam ab, wobei man zweckmässig den Kolben nicht direkt, sondern in einem Wasserbade von etwa 50° erwärmt [1]). Das

[1]) Flüssigkeiten, welche unter 100° sieden, kann man direkt über dem als Trockenmittel verwendeten Calciumchlorid abdestillieren. Höher siedende Flüssigkeiten sind vorher davon abzugiessen oder, wenn sie sich nicht klar abgiessen lassen, abzufiltrieren. Bei höher siedenden Flüssigkeiten empfiehlt es sich, sie mit dem Trockenmittel auf dem Wasserbade einige Zeit zu erwärmen und ab und zu umzuschütteln, wodurch das Trocknen sehr beschleunigt wird.

Digitized by Google

Destillat wird in einem trockenen Kölbchen aufgefangen, das von zerstossenem Eis umgeben ist (Fig. 4).

Ist aller Aether und jede Spur Wasser entfernt, so steigt das Quecksilber bei der Destillation sogleich auf 38°, und bis 41° ist das ganze Aethylbromid übergegangen.

Die Ausbeute beträgt bis etwa 86 g Aethylbromid, also 79 Prozent der theoretisch berechneten Menge. Wird der vorgeschriebene Wasserzusatz unterlassen, so sinkt die Ausbeute, da dann ein erheblicher Teil des Bromwasserstoffes als Gas entweicht, bevor er weiter in Reaktion getreten ist. — Das Präparat wird am besten in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigen Geruche. Siedepunkt 38,4°; spez. Gew. 1,476 bei 15°. Ein niedrigeres spezifisches Gewicht deutet auf die Anwesenheit von Aethyläther. Wirkt, in grösserer Menge eingeatmet, anästhesierend.

Das Aethylbromid kann auch leicht aus Alkohol, Brom und Phosphor nach der beim folgenden Präparate beschriebenen Methode dargestellt werden; doch ist das so erhaltene Aethylbromid minder rein (z. B. ungeeignet zur medizinischen Verwendung), da der käufliche Phosphor Arsen und Schwefel enthält, aus denen organische Arsen- und Schwefelverbindungen entstehen, die sich von dem Aethylbromid in einfacher Weise nicht trennen lassen.

2. Aethyljodid: $C_2H_5J = CH_3.CH_2J$,

Jodäthan, gewöhnlich inkorrekt Jodäthyl genannt.

Litteratur: Serullas, Ann. chim. phys. (1824) [2] **25**,$_{323}$, (1829) [2] **42**,$_{119}$; Personne, Compt. rend. (1861) **52**,$_{468}$; Rieth, Beilstein, Ann. (1863) **126**,$_{250}$; Walker, Chem. Soc. (1892) **61**,$_{717}$.

Chemischer Vorgang:

$$5\,C_2H_5OH + P + 5\,J = 5\,C_2H_5J + PO(OH)_3 + H_2O.$$

(Alkohol) (Aethyljodid)

Digitized by Google

Darstellung:

10 g roter Phosphor,
50 g Alkohol,
100 g Jod.

In einen etwa 300 ccm fassenden Rundkolben, welcher in ein kaltes Wasserbad taucht, bringt man 10 g roten Phosphor und 50 g Alkohol und fügt in kleinen Portionen 100 g trockenes, gepulvertes Jod im Laufe etwa einer Stunde und unter häufigem Umschwenken des Kolbens hinzu. Dann verbindet man den Kolben mit einem Rückflusskühler und überlässt das Gemisch unter zeitweisem Umschütteln ungefähr 12 Stunden sich selbst. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man es nun 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade, ersetzt darauf den Rückflusskühler durch einen absteigenden Kühler, den man mittelst eines Knierohres mit dem Kolben verbindet, und destilliert den Inhalt des letzteren aus dem siedenden Wasserbade, solange überhaupt noch etwas übergeht. Das durch eine geringe Menge Jod braunrot gefärbte Destillat wird in einem Scheidetrichter durch zweimaliges Durchschütteln mit dem etwa dreifachen Volumen Wasser von Alkohol befreit, darauf abermals mit Wasser übergossen und so lange tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis die untere Schicht, das Aethyljodid, nach dem Durchschütteln völlig farblos erscheint. Das von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig abgelassene Aethyljodid lässt man auf einige Stückchen entwässertes Calciumchlorid fliessen, welche sich in einem Fraktionierkolben von 100 ccm Inhalt befinden. Nach eintägiger Einwirkung des Calciumchlorids bringt man den Fraktionierkolben, dem man einen langen absteigenden Kühler angefügt hat, in ein siedendes Wasserbad und destilliert das Aethyljodid mit eingesenktem Thermometer ab, wobei die ganze Masse zwischen 71—73° übergeht.

Je nach der Reinheit des verwendeten Jods erhält man aus 100 g desselben 100—108 g Aethyljodid, also bis 88 Prozent der theoretisch möglichen Menge. Das Präparat wird in einer gut schliessenden Flasche, vor Licht geschützt, auf-

Digitized by Google

bewahrt. Am Lichte färbt es sich unter Abscheidung von Jod allmählich rotbraun. Durch Zusatz von etwas molekularem Silber [1]) lässt sich diese Zersetzung verhindern oder wieder beseitigen. Auch durch Schütteln mit einem Tropfen Quecksilber kann braun gewordenes Aethyljodid wieder entfärbt werden.

Eigenschaften:

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche. Siedepunkt 72,5°. Spez. Gew. 1,9433 bei 15°. Giebt mit einer Lösung von Silbernitrat in starkem Alkohol schon in der Kälte eine Fällung von Silberjodidnitrat [2]). Fügt man zu 2—3 Tropfen Aethyljodid in einem Reagensglase einige Tropfen starke Salpetersäure (1,48), so wird sofort Jod ausgeschieden. (Dieser Versuch ist im Digestorium zu machen und das Reagensglas vom Gesicht abgewendet zu halten.)

3. Aethylschwefelsaures Kalium: $C_2H_5SO_4K = C_2H_5O.SO_2.OK$.

Litteratur: Dabit, Ann. chim. phys. (1800) [1] **34**,300; Berthelot, Bull. (1873) **19**,295; Claesson, J. pr. Ch. (1879) **19**,246.

Chemischer Vorgang:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O.SO_2.OH + H_2O.$$

(Alkohol) (Aethylschwefelsäure)

$$2\,C_2H_5O.SO_2.OH + CaCO_3 = (C_2H_5O.SO_2.O)_2Ca + CO_2 + H_2O.$$

(Aethylschwefelsaures Calcium)

$$(C_2H_5O.SO_2.O)_2Ca + K_2CO_3 = 2\,C_2H_5O.SO_2.OK + CaCO_3.$$

(Aethylschwefelsaures Kalium)

---

[1]) Darstellung desselben z. B. nach Wislicenus, Ann. (1869) **149**,220.

[2]) Aethyljodid liefert sogar schon mit wässeriger Silbernitratlösung beim Durchschütteln einen Niederschlag, Methyljodid jedoch nur in alkoholischer Lösung.

Digitized by Google

Darstellung:

140 g absoluter Alkohol,
107 g konzentrierte Schwefelsäure.

Zu 107 g roher englischer Schwefelsäure (92prozentig), welche sich in einem Rundkolben von etwa 0,4 Liter Inhalt befinden, giesst man schnell und ohne zu kühlen unter Umschwenken des Kolbens 140 g absoluten Alkohol [1]), wobei eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt, und erwärmt darauf die Mischung noch etwa 2 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade. Das Reaktionsgemisch enthält neben der gebildeten Estersäure noch freie Schwefelsäure und unveränderten Alkohol. Nachdem die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, verdünnt man sie durch allmählichen Zusatz von etwa 1 ½ Liter kaltem Wasser (besser noch anfänglich Eis), wobei man die eintretende Erwärmung nach Möglichkeit mässigt, giesst die Lösung in eine Porzellanschale und neutralisiert sie mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat unter stetem Umrühren. Letztere Operation wird im Digestorium ausgeführt, da das entweichende Kohlendioxyd Teilchen der stark sauren Flüssigkeit mit sich fortreisst, welche die Atmungsorgane belästigen, wenn sie in diese gelangen. Durch den Zusatz von Calciumcarbonat wird

---

[1]) Im Anschluss hieran sei die Darstellung von *wasserfreiem Alkohol* beschrieben: Starker Alkohol (4 Teile) wird mit nussgrossen Stücken von frisch gebranntem Kalk (1 Teil) mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht, dann abdestilliert. Enthielt der verwendete Alkohol mehr als 5 Prozent Wasser, so muss die Operation wiederholt werden.

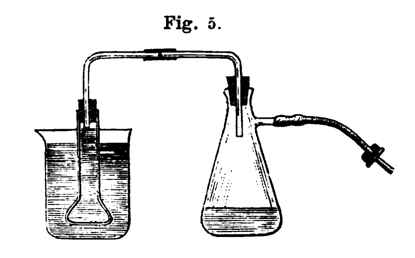
Geringe Mengen von Wasser im Alkohol lassen sich dadurch erkennen, dass ein solcher Alkohol, wenn er mit völlig weiss gebranntem Kupfervitriol in einem gut verschlossenen Gefässe längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung bleibt, denselben blau färbt. Absoluter Alkohol lässt ihn ungefärbt. Auch durch eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol sind selbst Spuren von Wasser in einem Alkohol nachweisbar; bei Zusatz von wasserhaltigem Alkohol zu jener Lösung entsteht ein Niederschlag von Baryumhydroxyd.

Ueber die Entfernung derjenigen Verunreinigungen des Alkohols, welche die Färbung der alkoholischen Kalilauge veranlassen, vergl. Erdmann, Organische Präparate (Enke, Stuttgart 1894) 92.

Digitized by Google

die Schwefelsäure in (fast) unlöslichen Gips verwandelt, während das äthylschwefelsaure Calcium in Lösung bleibt. Der Gips wird abfiltriert, entweder durch ein Faltenfilter oder weit bequemer mit Hilfe eines Pukallschen Thonfilters (Ber. [1893] 26,1164) (Fig. 5). Verwendet man letzteres, so giesse man die zu filtrierende Flüssigkeit in ein starkwandiges Becherglas, welches nur so weit ist, dass die Thonzelle bequem — und zwar bis fast auf den Boden — eingesenkt werden kann, evakuiere den Apparat und schraube den Quetschhahn zu; die

Fig. 5.



Filtration geht dann von selbst weiter von statten. Der Gips wird gewöhnlich so trocken abgesaugt, dass ein Auswaschen nicht lohnend ist [1]). Das Filtrat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung allmählich versetzt, bis es eben schwach alkalisch reagiert; dabei bildet sich durch Wechselzersetzung äthylschwefelsaures Kalium, welches in Lösung bleibt, und Calciumcarbonat, welches als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird von dem Niederschlage abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, wobei die Lösung (um die stets eintretende partielle Verseifung herabzumindern) dauernd schwach alkalisch zu halten, eventuell wieder mit einigen Tropfen Kaliumcarbonatlösung zu versetzen ist. Das äthylschwefelsaure Kalium krystallisiert beim Erkalten der konzentrierten, wässerigen Lösung in glänzenden, farblosen Blättern. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol von 86 Gewichtsprozent umkrystallisiert. Das zugesetzte Kalium-

---

[1]) Dagegen müssen die Thonfilter, bevor sie aufs neue in Gebrauch genommen werden, durch Durchsaugen von Wasser ausgewaschen werden.

Digitized by Google

carbonat und durch teilweise Verseifung entstandenes Sulfat bleiben in den wässerigen Mutterlaugen oder werden von dem starken Alkohol — falls man nicht zu grosse Mengen desselben anwendet — nicht gelöst. Unter Anwendung von 3 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Schwefelsäure (entsprechend der obigen Vorschrift) gehen bis zu 77 Prozent der Schwefelsäure in ihr Esterkaliumsalz über.

Eigenschaften:

Monokline Tafeln (aus Wasser). Löst sich in 0,8 Teilen Wasser bei 17°. Unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether.

Prüfung auf Reinheit:

Die wässerige Lösung des Salzes soll auf Zusatz von Baryumchloridlösung klar bleiben. Entsteht ein Niederschlag, so war, wenn er sich in kalter, verdünnter Salzsäure löst, Kaliumcarbonat, wenn er sich darin nicht löst, Kaliumsulfat beigemengt. Kocht man die verdünnte, wässerige Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure und Baryumchlorid, so entsteht in jedem Falle ein Niederschlag (warum?).

Der Anfänger überzeuge sich von der Reinheit des selbst hergestellten Präparates auch durch Ausführung einer quantitativen Kaliumbestimmung.

4. Aethyläther: $C_4H_{10}O = C_2H_5.O.C_2H_5$,

Aethanoxyäthan.

Litteratur: Boullay, Journ. d. Pharm. (1815) **1**, 97; Norton, Prescott, Am. ch. J. (1884) **6**, 243.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Alkohol)}}{C_2H_5OH} + HO.SO_2.OH = \underset{\text{(Aethylschwefelsäure)}}{C_2H_5O.SO_2.OH} + H_2O.$$

$$C_2H_5O.SO_2.OH + C_2H_5OH = \underset{\text{(Aether)}}{(C_2H_5)_2O} + HO.SO_2.OH.$$

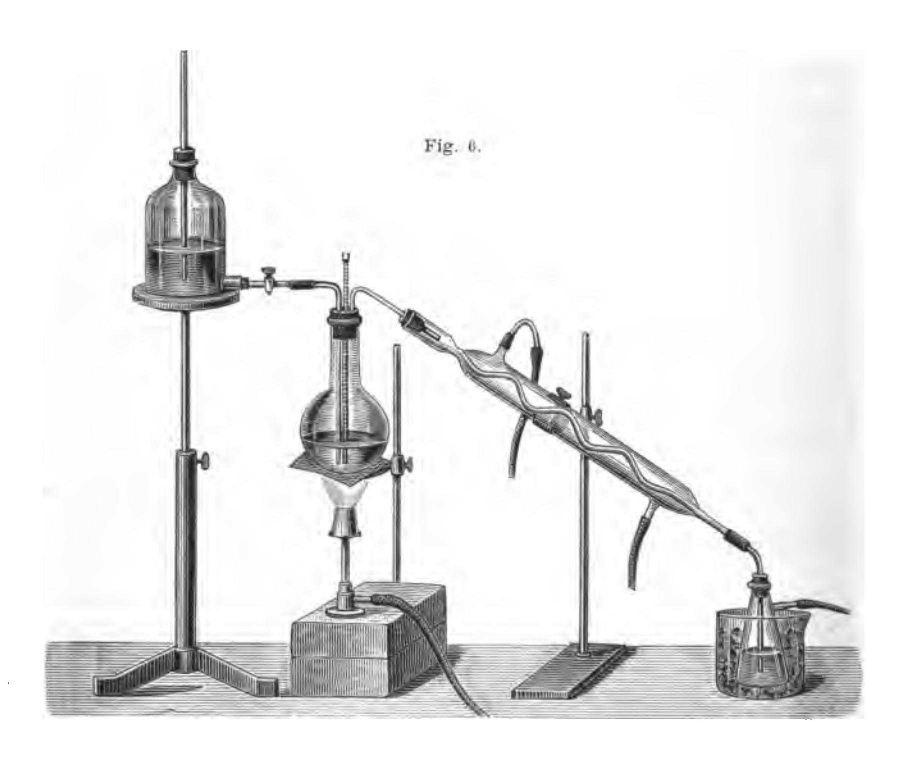
Den obigen Gleichungen zufolge ist die Aetherbildung ein kontinuierlicher Prozess: Eine gewisse Menge Schwefelsäure

Digitized by Google

kann (theoretisch) beliebige Mengen allmählich hinzufliessenden Alkohols in Aether überführen.

Darstellung:

180 g konzentrierte Schwefelsäure,
100 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent,
400 g „ „ 86 „


Fig. 6.

In einem ungefähr ½ Liter fassenden Rundkolben wird ein Gemisch von 180 g roher, konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent auf einem Drahtnetz auf 140° erhitzt. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Korken (gut schliessend!), durch dessen eine Bohrung ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer geführt ist, während durch die andere ein ebenfalls in die Flüssigkeit hinein reichendes, unten spitz ausgezogenes Rohr die Verbindung des

Digitized by Google

Kolbens mit dem Alkoholreservoir (Flasche oder Hahntrichter) herstellt und durch die dritte Bohrung ein Knierohr den Anschluss des Kolbens an einen langen, gut wirkenden (Schlangen-) Kühler vermittelt. An das Kühlrohr ist ein gebogenes Glasrohr angesetzt, das bis nahe zum Boden der in gestossenem Eis stehenden Vorlage hinabreicht. Etwa nicht kondensierte Aetherdämpfe werden durch den an die Vorlage angelegten Schlauch in die Digestoriumsventilation [1]) oder ins Freie geleitet (Fig. 6).

Ist die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen, so lässt man so rasch weiteren Alkohol hinzufliessen, als Flüssigkeit aus dem Kolben in die Vorlage destilliert. Die Temperatur muss nahezu konstant zwischen 140 und 145° bleiben, sonst wird die Ausbeute an Aether vermindert. Durch langsameres oder schnelleres Hinzufliessen von Alkohol lässt sie sich leicht innerhalb dieser Grenzen halten.

Gewöhnlich unterbricht man die Destillation, wenn ungefähr die vierfache Menge des ursprünglich mit der Schwefelsäure gemischten Alkohols hinzugeflossen ist. Bei richtig geleitetem Prozesse soll das Destillat aus zwei Schichten bestehen; es enthält neben Aether noch Wasser, Alkohol und schweflige Säure. Um daraus den Aether abzuscheiden, schüttelt man es mit dem gleichen Volumen Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzt, trennt den spezifisch leichteren Aether von der alkalischen Flüssigkeit und destilliert ihn darauf aus dem Baumannschen Sicherheitswasserbade [2]) (Fig. 7), wobei man sich behufs Vermeidung von Verlusten und Verhütung von Feuersgefahr (durch die äusserst leicht entzündlichen Aetherdämpfe) eines gut wirkenden Schlangen- oder Kugelkühlers bedient. Dabei bleibt die Hauptmenge des von dem Aether gelösten Wassers im Destillationskolben zurück, während Aether, noch gemengt mit etwas Alkohol und Wasser, übergeht. Das Destillat lässt man einen Tag über ent-

---

[1]) In der dann aber keine Lockflamme brennen darf.

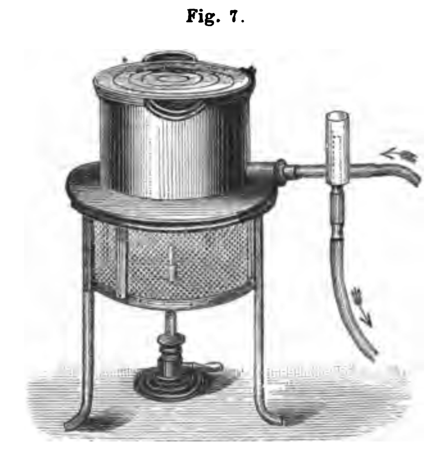
[2]) Man achte darauf, dass die am Boden des Untersatzes befindliche, zum Anzünden der Flamme dienende Oeffnung während der Destillation geschlossen sei.

Digitized by Google

wässertem, gekörnten Calciumchlorid stehen und fraktioniert es dann mit eingesenktem Thermometer aus einem Sicherheitswasserbade, wobei man die letzten Anteile, welche relativ am alkoholreichsten sind, nicht mit überdestilliert, selbst wenn sie noch den richtigen Siedepunkt besitzen.

Der so erhaltene Aether ist schon für die meisten Zwecke verwendbar, obwohl ihm noch immer kleine Mengen von

Fig. 7.



Alkohol und Wasser hartnäckig anhaften, deren völlige Entfernung schwierig ist (vergl. unten).

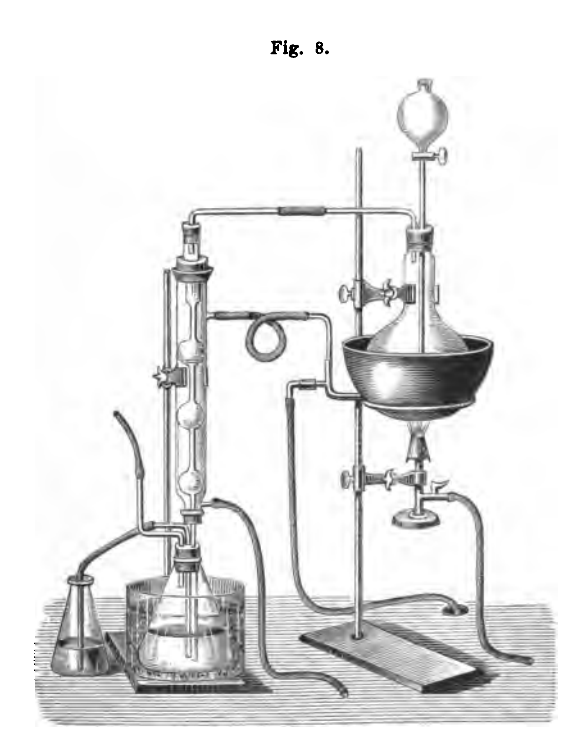
Grössere Mengen Aether sollen nie mit einfachen Liebigschen Kühlern abdestilliert werden; selbst wenn diese besonders lang sind, werden die Aetherdämpfe nicht vollständig kondensiert, wodurch Feuersgefahr veranlasst wird. Viel zweckmässiger bedient man sich der Kugelkühler etwa in der in Fig. 8 dargestellten Anordnung. Ist das Kühlwasser nicht kalt genug, so umgiebt man die Vorlage mit klein gestossenem Eis. Sehr grosse Mengen Aether oder ätherische Lösungen kann man aus Kolben von viel geringerem Volumen in der Art destillieren, dass man sie allmählich in den im Wasserbade erhitzten Kolben durch einen Tropftrichter einfliessen lässt und immer wieder nachfüllt. Dabei ist aber unbedingt die Anwendung eines Sicherheitswasserbades anzuraten — nicht,

Digitized by Google

wie in der Figur gezeichnet, das Erhitzen mit offener Flamme — da sonst die (z. B. beim Nachfüllen) aus dem Tropftrichter herabfliessenden Aetherdämpfe sich leicht an der untenstehenden offenen Flamme entzünden.

Aether, sowie andere niedrig siedende, feuergefährliche Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc.) sind nie in

Fig. 8.



dünnwandigen Kolben aufzubewahren. Werden dieselben fest verkorkt, so platzen sie, wenn die Temperatur des Aufbewahrungsraumes um nur wenige Grade steigt, weil dann die Tension der eingeschlossenen Dämpfe sogleich stark wächst. Werden sie aber lose verstopft, so entweichen die leicht brennbaren Dämpfe, welche mit der umgebenden Luft ein explosives Gemisch bilden. Zum Aufbewahren solcher Stoffe sind nur starke, gut verschliessbare Flaschen verwendbar.

Digitized by Google

Darstellung von absolutem Aether:

Handelt es sich um die Darstellung von reinem, wasser- und alkoholfreien Aether, so wäscht man das auf obige Weise hergestellte oder das käufliche Produkt 4—5mal mit kleinen Mengen Wasser, trocknet den abgehobenen Aether dann mehrere Stunden lang mit gekörntem Calciumchlorid, giesst ihn von diesem ab und lässt ihn mit einigen dünnen, zwischen Filtrierpapier gut abgepressten Scheiben Natrium so lange in einer mit einem Uhrglase bedeckten Flasche an einem kalten Orte unter zeitweiligem Umschütteln stehen, als noch Wasserstoffentwickelung stattfindet. Besser als Natriumscheiben wirkt Natrium in Drahtform, und noch vorteilhafter ist die Anwendung der flüssigen Kalium-Natriumlegierung (Lassar-Cohn, Ann. [1895] **284**,229). Der so von den letzten Wasser-, Alkohol- (und Aldehyd-)Resten befreite Aether wird über dem Natrium durch einen absolut trockenen Kühler aus dem Sicherheitswasserbade in eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage destilliert, die vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch ein aufgesetztes, offenes Calciumchloridrohr geschützt ist. Die ersten überdestillierenden Tropfen Aether giebt man verloren.

Infolge seiner Löslichkeit in Wasser geht bei diesem Reinigungsverfahren eine erhebliche Menge des Aethers verloren. Sie kann durch Destillation der Waschwässer wieder gewonnen werden, was aber beim Arbeiten im kleinen Massstabe nicht lohnt.

Eigenschaften:

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt 35°. Spez. Gew. 0,718 bei 15,6°. Mit Wasser nicht mischbar; indessen lösen bei 17,5° 12 Teile Wasser 1 Teil Aether und umgekehrt 35 Teile Aether 1 Teil Wasser. Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht noch die Löslichkeit. Auch in konzentrierter Salzsäure löslich. Mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis. Aeusserst leicht entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme. Sein schwerer Dampf (welches spez. Gew., auf Luft bezogen?) fliesst noch leichter als das Kohlendioxyd an den Wänden der Gefässe hinunter

Digitized by Google

und unter Umständen meterweit auf den Tischplatten entlang, weshalb man gut thut, in der Nähe von Orten, an denen Aetherdämpfe entweichen oder entweichen können, keine offenen Flammen brennen zu lassen. Wirkt, in grösserer Menge eingeatmet, anästhesierend.

Prüfung des Aethers auf Verunreinigungen:

Auf Säure: Werden 10 ccm Aether mit etwa 3 ccm Wasser geschüttelt, so darf dasselbe nicht sauer reagieren.

Auf Wasser: Beim Schütteln gleicher Volumina Aether und Schwefelkohlenstoff darf keine Trübung eintreten. Schärfer noch ist (nach Krauch) folgende Probe: 15 ccm Aether werden in ein vollständig trockenes Reagensglas gegeben und ein erbsengrosses Stück reines metallisches Natrium zugefügt. Es darf höchstens sehr schwache Gasentwickelung eintreten, und das Natrium muss auch nach sechsstündigem Stehen deutlichen Metallglanz behalten.

Auf Alkohol und Aldehyd: 10 ccm Aether, mit einem Stückchen Aetzkali 24 Stunden im Dunkeln digeriert, sollen ebensowenig wie das Kali gelblich gefärbt erscheinen; vergl. auch Lassar-Cohn, Ann. (1895) **284**,$_{227}$.

Auf Vinylalkohol: vergl. Poleck und Thümmel, Ber. (1889) **22**,$_{2864}$.

5. Aethylenbromid: $C_2H_4Br_2 = CH_2Br.CH_2Br$,

1,2-Dibromäthan.

Litteratur: Balard, Ann. chim. phys. (1826) [2] **32**,$_{375}$; Erlenmeyer, Bunte, Ann. (1873) **168**,$_{64}$, (1878) **192**,$_{244}$.

Chemischer Vorgang:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O.SO_2.OH + H_2O.$$

(Alkohol) (Aethylschwefelsäure)

$$(C_2H_4H)O.SO_2.OH = C_2H_4 + HO.SO_2.OH.$$

(Aethylen)

$$CH_2:CH_2 + Br_2 = CH_2Br.CH_2Br.$$

(Aethylenbromid)

Digitized by Google

Darstellung:

25 g Alkohol,
150 g konzentrierte Schwefelsäure,
300 g Alkohol,
600 g konzentrierte Schwefelsäure,
2 × 50 ccm Brom.

In einem ungefähr 2 Liter fassenden Rundkolben erhitzt man ein Gemisch von 25 g Alkohol und 150 g roher, konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade oder Asbestdrahtnetz (vergl. Chem.-Ztg. Rep. [1895] **19**,$_{96}$) nicht zu stark, bis die Gasentwickelung im vollen Gange ist, und lässt dann aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Tropftrichter ein Gemisch von 300 g Alkohol mit 600 g konzentrierter Schwefelsäure (hergestellt im Rundkolben durch Zugeben des Alkohols zu der Schwefelsäure unter Umschwenken des Kolbens) in dem Masse nachfliessen, dass bei gleichmässiger, ziemlich lebhafter Gasentwickelung kein starkes Schäumen des Kolbeninhaltes stattfindet. Um ein Entweichen des Gases durch den Tropftrichter zu verhindern, halte man das Rohr desselben stets mit Flüssigkeit ganz angefüllt. Erhitzt man zu stark, so tritt Verkohlung und sehr starkes Schäumen ein; dann ist der Kolben zu entleeren und frisch zu beschicken. Das sich entwickelnde Gas leitet man zunächst durch drei Waschflaschen [Fig. 9 [1]], von denen die erste konzentrierte Schwefelsäure, die anderen beiden verdünnte Natronlauge enthalten. Die Schwefelsäure hält beigemengte Alkohol- und Aetherdämpfe, die Natronlauge Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd zurück. Erst nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, setzt man ihn mit den beiden zur Absorption des Aethylens bestimmten, weiten Waschflaschen in Verbindung. Dieselben enthalten je 50 ccm (= 157 g) Brom unter einer etwa 1 cm hohen Wasserschicht und stehen in mit kaltem Wasser gefüllten,

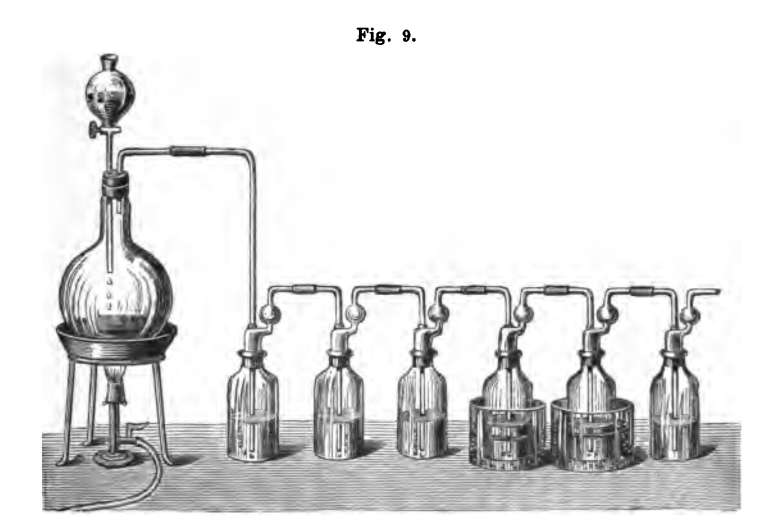
---

[1]) Statt des gezeichneten Apparates kann man sich auch des von Erlenmeyer und Bunte (Ann. [1873] **168**,$_{64}$) angegebenen einfachen Apparates bedienen, in dem das Aethylen, welches eine lange Schicht Brom durchstreichen muss, vorzüglich absorbiert wird.


Digitized by Google

starkwandigen Kühlgefässen. Das Abmessen und Einfüllen des Broms erfolgt im Digestorium; bei allen Manipulationen mit dem Brom ist besondere Vorsicht geboten. Der durch das Brom hindurchstreichende Gasstrom reisst Bromdämpfe mit sich fort, die man in oder besser über verdünnter Natronlauge auffängt. Sobald das Brom völlig in Aethylenbromid übergeführt, d. h. entfärbt ist, wird das Einleiten von Aethylen

Fig. 9.



unterbrochen oder neue Mengen von Brom der Einwirkung des Gasstromes ausgesetzt, eventuell unter frischer Beschickung des Entwickelungskolbens und der ersten drei Waschflaschen. Das erhaltene Rohprodukt wäscht man im Scheidetrichter mehrfach mit Wasser, dem man schliesslich etwas Natronlauge zusetzt, und lässt es mit gekörntem Calciumchlorid etwa 24 Stunden unter zeitweisem Umschütteln stehen. Nach dem Abgiessen vom Calciumchlorid wird es rektifiziert. Der Ertrag an Aethylenbromid beläuft sich auf etwa 300 g.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt, dann bei 9,5° schmilzt. Siedet bei 131,5°. Spez. Gew. 2,1785 bei 20°. Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung

Digitized by Google

von Aethylenbromid mit gekörntem Zink (nicht Zinkstaub anwenden!) wird Aethylen wieder abgespalten. Liefert, mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung gekocht, Acetylen.

6. Aethylenglycol: $C_2H_6O_2 = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$,

Aethylenalkohol, *1,2-Aethandiol.*

Litteratur: Wurtz, Compt. rend. (1856) **43**,199; Zeller, Hüfner, J. pr. Ch., N. F. (1874) **10**,271, (1875) **11**,229; Erlenmeyer, Ann. (1878) **192**,250; Grosheintz, Bull. (1879) [2] **31**,293.

Chemischer Vorgang:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + K_2CO_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2KBr + CO_2.$$

(Aethylenbromid) (Aethylenglycol)

$$C_2H_4Br_2 + K_2CO_3 = C_2H_3Br + KBr + KHCO_3.$$

(Aethylenbromid) (Vinylbromid)

$$\begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CHBr_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}.$$

(Vinylbromid) (Bromäthylenbromid)

Darstellung:

188 g Aethylenbromid,
138 g Kaliumcarbonat,
1 Liter Wasser.

188 g Aethylenbromid, 138 g reines Kaliumcarbonat und 1 Liter Wasser werden in einem 2 Liter fassenden Rundkolben auf dem Sandbade am langen Rückflusskühler so lange (18—20 Stunden) im Sieden gehalten, bis alles Aethylenbromid verschwunden ist. Hierbei entweicht neben Kohlendioxyd Vinylbromid (Bromäthylen), C_2H_3Br, welches in einem mit Brom beschickten [1]) und mit dem Kühler luftdicht in Ver-

[1]) Das Einfüllen von Brom in den Apparat geschieht durch vorsichtiges Aufsaugen, wobei man, um nicht etwa Bromdämpfe in den

Digitized by Google

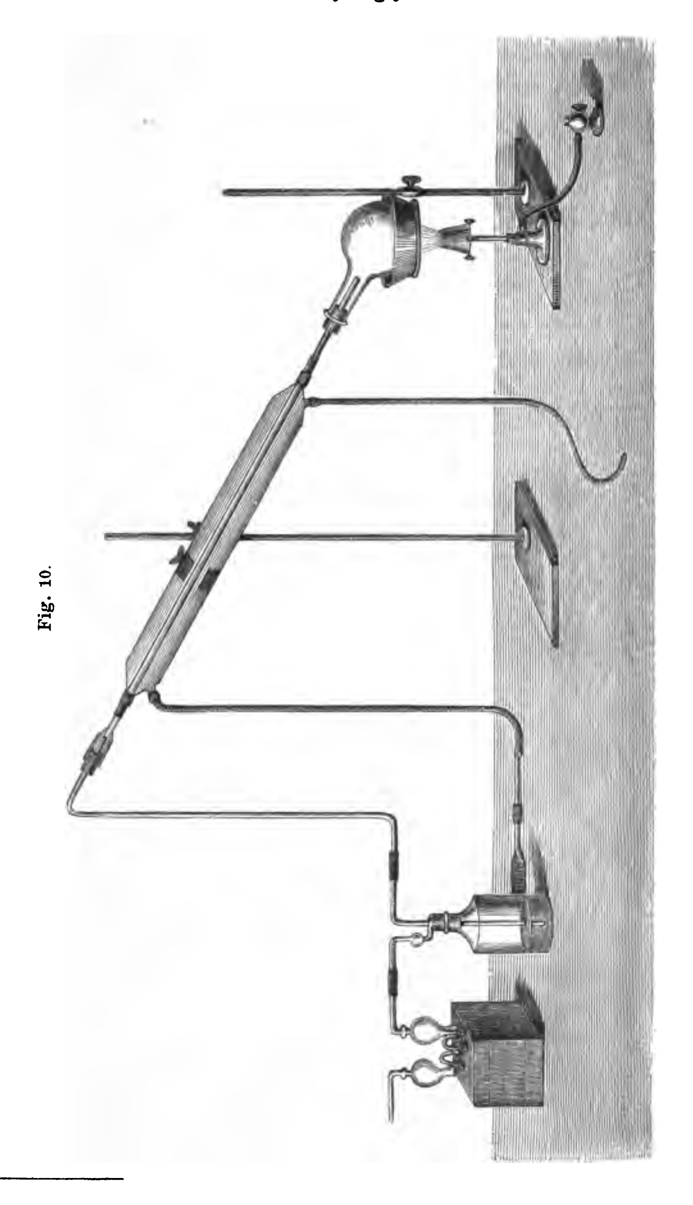


Fig. 10.

Mund zu bekommen, eine Woulf'sche Flasche zwischen den Apparat und den Ansaugeschlauch einschaltet. Die Füllung geschieht im Digestorium. Man vermeide das Einatmen von Bromdämpfen.

Digitized by Google

bindung gesetzten Geisslerschen Kugelapparat als Bromäthylenbromid, $C_2H_3Br_3$, aufgefangen werden kann. Zwischen den Kühler und den Kugelapparat schaltet man zweckmässig eine Waschflasche mit nicht zu konzentrierter Natronlauge ein.

Durch Einbringen von langen, dünnen Holzstäbchen in den Kolben kann man das Sieden und die Mischung des Oeles mit der wässerigen Lösung erleichtern.

Nach beendeter Reaktion giesst man den noch warmen Kolbeninhalt in eine Schale und dampft ihn auf dem Wasserbade ein, bis sich reichliche Mengen von Kaliumbromid auszuscheiden beginnen. Die erkaltete Masse wird nun mit absolutem Alkohol zerrieben, wobei das Glycol in Lösung geht, während Kaliumbromid ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird auf der Wittschen Filtrierplatte (Ber. [1886] 19,$_{918}$) (Fig. 11) scharf abgesaugt und mit absolutem Alkohol etwas ausgewaschen.

Fig. 11.



Aus dem Filtrat entfernt man den Alkohol durch Destillation aus dem Oel- oder Kochsalzbade [1]) und destilliert den Rückstand aus einem höchstens zu 1/3 davon angefüllten Fraktionierkolben im Oelbade so lange, bis nur noch eine trockene, in der Regel etwas braun gewordene Masse zurückbleibt. Das erhaltene Destillat wird nun mit eingesenktem Thermometer fraktioniert. Man fängt drei Fraktionen auf: Bis 110°, 110—170°, 170 bis 200°.

Das reine Glycol wird aus dem zwischen 170 und 200° übergegangenen Anteil durch fraktionierte Destillation gewonnen. Der zwischen 110—170° siedende Anteil enthält eine nur geringe Menge Glycol, welche nach abermaliger Konzentration der Fraktion auf dem Wasserbade durch Destillation erhalten werden kann. — Die Ausbeute an Glycol

---

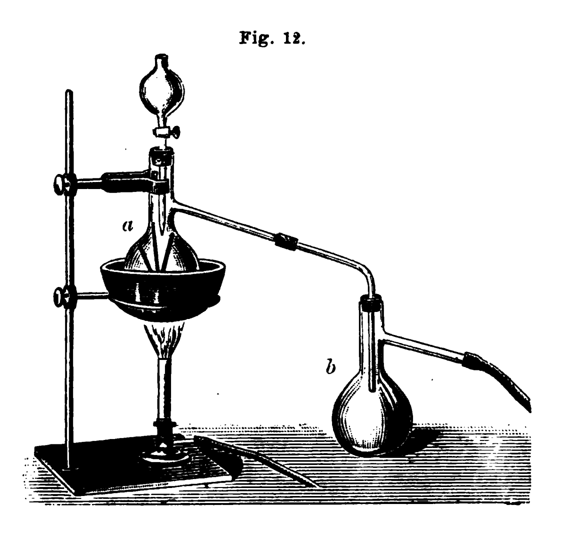
[1]) Eine 40prozentige Kochsalzlösung siedet bei 108,5°.

Digitized by Google

beträgt gewöhnlich 20—22 g = etwa 35 Prozent der theoretischen. Abgesehen von dem Verluste, welcher durch die das Vinylbromid liefernde Nebenreaktion bedingt wird, erleidet man eine weitere Einbusse dadurch, dass sich beim Eindampfen der verdünnten, wässerigen Glycollösung in der Schale unter gewöhnlichem Luftdruck eine erhebliche Menge von Glycol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Dieser Verlust kann verringert werden, wenn man das Eindampfen der Glycollösung bei stark vermindertem Druck vornimmt, wozu der in Fig. 12 dargestellte Apparat dient.

Fig. 12.



In den Kolben *a*, der in einem Kochsalzbade steht, lässt man von Zeit zu Zeit aus dem Tropftrichter die zu konzentrierende Glycollösung fliessen, doch stets nur so viel, dass der Kolben zu höchstens 1/3 angefüllt ist. Auch hier bewirken einige hineingestellte Holzstäbchen ein gleichmässigeres Sieden. Der Kolben *b* steht in möglichst kaltem Wasser und ist direkt mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die verwendeten Korken müssen absolut luftdicht schliessen. Bevor man den Apparat füllt, evakuiert man ihn, um zu prüfen, ob er die starke Druckverminderung aushält, ohne durch den äusseren Luftdruck zertrümmert zu werden.

Digitized by Google

Das Bromäthylenbromid wird erhalten, indem man den Inhalt des Geisslerschen Apparates in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Scheidetrichter entleert und allmählich so lange Natronlauge hinzusetzt, bis die untere, ölige Schicht beim Durchschütteln farblos geworden ist. Das so von überschüssigem Brom befreite Bromäthylenbromid wird abgelassen, nochmals mit reinem Wasser durchgeschüttelt, sorgfältig davon getrennt und nach 24stündigem Stehen über entwässertem Calciumchlorid von diesem abgegossen und fraktioniert.

Eigenschaften:

Das Aethylenglycol ist eine farblose, dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann bei 11,5°. Siedepunkt 197°. Spez. Gew. 1,125 bei 0°. Mischt sich mit Wasser und mit Alkohol in jedem Verhältnis, jedoch nicht mit Aether.

Das Bromäthylenbromid (Vinyltribromid, *1,1,2-Tribromäthan*) ist eine farblose, bei 188—189° siedende Flüssigkeit.

7. Acetylchlorid: $C_2H_3ClO = CH_3.COCl$, *Aethanoylchlorid.*

Litteratur: Béchamp, Jahresb. f. 1855, 504, f. 1856, 427; Thorpe, Chem. Soc. (1880) **37**,186; Bothamley, Thompson, Chem. News (1890) **62**,191.

Chemischer Vorgang:

$$3CH_3.COOH + 2PCl_3 = 3CH_3.COCl + P_2O_3 + 3HCl.$$

Darstellung:

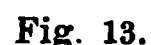
120 g Eisessig,
90 g Phosphortrichlorid.

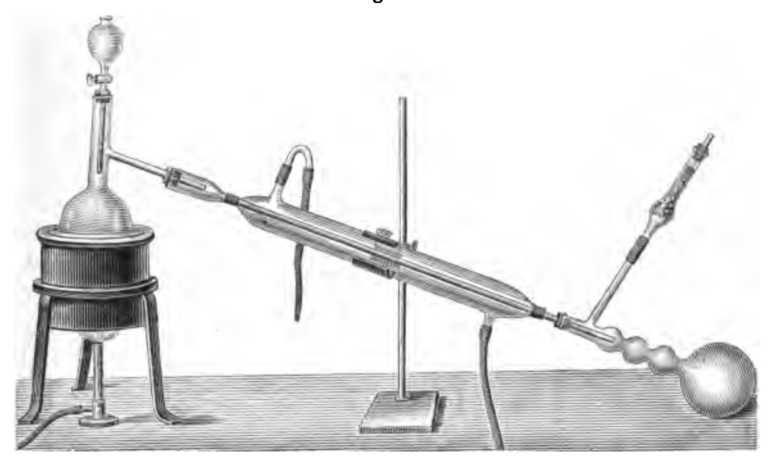
Zu 120 g Eisessig, der sich in einem mit langem absteigenden Kühler verbundenen, etwa 300 ccm fassenden Fraktionierkolben befindet, lässt man durch einen Hahntrichter 90 g Phosphortrichlorid ziemlich rasch hinzutropfen. Die Flüssigkeiten mischen sich anfangs unter gelinder Erwärmung,

Digitized by Google

und Chlorwasserstoff entweicht in reichlicher Menge. Alsbald trübt sich das Gemisch und teilt sich in zwei Schichten, deren obere, leicht bewegliche das entstandene Acetylchlorid enthält, während die untere, dickflüssige aus einem Gemisch von Phosphortrioxyd und überschüssigem Eisessig besteht.

Wenn alles Phosphortrichlorid zugegeben ist, erwärmt man den Kolben in einem mit Wasser von 40—50° gefüllten Bade, bis die Salzsäuregasentwickelung sehr gering geworden ist, verbindet dann das untere Ende des Kühlers luftdicht mit


Fig. 13.



einem Ladenburgschen Fraktionierkolben (Ann. [1888] **247**,3), dessen Abflussrohr man, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, mit einem Calciumchloridrohr versieht (Fig. 13), und destilliert das erhaltene Reaktionsprodukt aus dem siedenden Wasserbade so lange noch etwas übergeht. Das Destillat wird nun mit eingesenktem Thermometer aus einem allmählich anzuwärmenden Wasserbade fraktioniert und der zwischen 51 und 56° siedende Anteil für sich aufgefangen. Gewöhnlich enthält das so dargestellte Acetylchlorid trotz des verwendeten grossen Ueberschusses von Eisessig (wieviel theoretisch erforderlich?) noch etwas Phosphortrichlorid, was leicht zu erkennen ist, indem man 4—5 Tropfen davon mit Wasser über-

Digitized by Google

giesst (Digestorium!), mit Salpetersäure kocht und auf Phosphorsäure prüft. Ist Phosphorsäure nachweisbar, so giebt man zu dem Acetylchlorid 2—3 g fein gepulvertes, entwässertes[1]) Natriumacetat, lässt einige Stunden damit stehen und destilliert ab, indem man wieder die zwischen 51 und 56° siedende Fraktion getrennt auffängt. — Die Ausbeute beträgt etwa 80 Prozent der theoretischen. Das Präparat muss in zugeschmolzenen Gefässen oder in solchen mit vorzüglich schliessenden Glasstopfen aufbewahrt werden.

Eigenschaften:

Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 50,9°, spez. Gew. 1,1051 bei 20°. Raucht an feuchter Luft. Liefert bei der Behandlung mit

a) Wasser: Essigsäure und Salzsäure,
b) Alkohol: Essigester und Salzsäure,
c) Ammoniak: Acetamid und Ammoniumchlorid,
d) Anilin: Acetanilid und salzsaures Anilin.

8. Essigsäureanhydrid: $C_4H_6O_3 = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix} > O$,

Acetanhydrid, *Aethansäureanhydrid.*

Litteratur: Gerhardt, Ann. (1852) **82**,131, (1853) **87**,149.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Natriumacetat)}}{CH_3.COONa} + \underset{\text{(Acetylchlorid)}}{CH_3.COCl} = \underset{\text{(Essigsäureanhydrid)}}{(CH_3.CO)_2O} + NaCl.$$

Darstellung:

60 g entwässertes Natriumacetat,
50 g Acetylchlorid.

Zu 60 g fein gepulvertem, entwässerten [1]) Natriumacetat, das sich in einer tubulierten, durch einen Vorstoss mit einem

[1]) Um krystallisiertes Natriumacetat, $CH_3.COONa + 3H_2O$, zu entwässern, erhitzt man es in flachen Schalen aus (emailliertem) Eisen oder

Digitized by Google

Rückflusskühler verbundenen Retorte von 1/4 Liter Inhalt befindet, lässt man aus einem Hahntrichter, der mit einem Korken in den Tubulus der Retorte eingesetzt ist, nach und nach 50 g Acetylchlorid zufliessen und kühlt dabei die Retorte durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Sobald die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaktion vorüber ist, rührt man die nunmehr aus einem Gemenge von Kochsalz und Essigsäureanhydrid (nebst etwas überschüssigem Acetat) bestehende Masse mit einem starken Glasstabe tüchtig durch, so dass sie einen dicken Brei bildet, und führt die Umsetzung durch Erhitzen im Wasserbade zu Ende, was man daran erkennt, dass in dem Kühler keine Flüssigkeit mehr kondensiert wird und zurückfliesst. Dann senkt man den Kühler abwärts (der Vorstoss ist dabei umzudrehen) und destilliert das gebildete Anhydrid aus der Retorte im Oelbade so weit wie möglich ab. Als Vorlage benutzt man (wie in Fig. 13) ein Ladenburgsches Fraktionierkölbchen, das mit dem Kühlrohr luftdicht verbunden und durch ein angefügtes Calciumchloridrohr vor dem Zutritt feuchter Luft geschützt ist. Das Destillat wird mit wenigen Grammen fein zerriebenem, wasserfreien Natriumacetat versetzt und mit eingesenktem Thermometer rektifiziert. Den zwischen 130 und 142° siedenden Anteil fängt man wieder in einem Destillierkolben (wie oben) auf und fraktioniert ihn nochmals über etwas entwässertem Natriumacetat. — Man erhält etwa 50 g Anhydrid, welches frei von Chlorid ist. Einige Tropfen davon, mit Wasser und

---

aus Nickel. Dabei schmilzt das Salz zunächst in seinem Krystallwasser, welches bei etwa 100° entweicht, und wird dann wieder ziemlich fest. Man erhitzt unter fortwährendem Bewegen des Brenners weiter, bis das wasserfreie Salz noch einmal (bei etwa 319°) schmilzt. Ueberhitzung ist zu vermeiden, da sonst Verkohlung eintritt. Man nehme das Erhitzen im Digestorium vor, dessen Scheibe zum Schutze der Augen gegen etwaiges Spritzen der heissen Masse heruntergezogen ist. Die Hand schütze man durch Lederhandschuhe oder ein umgewickeltes Handtuch. Das geschmolzene Salz lässt man in der Schale, die man bedeckt hält, so weit erkalten, dass man sie ohne Unbequemlichkeit anfassen kann, schneidet es dann heraus, pulvert es noch warm und bewahrt es in sehr gut schliessenden Gefässen auf. Es ist sehr hygroskopisch.

Digitized by Google

etwas Salpetersäure gekocht, dürfen mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag von Silberchlorid geben.

Eigenschaften:

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit; zieht, namentlich in warmem Zustande, leicht Blasen auf der Haut. Siedepunkt 138°, spez. Gew. 1,08 bei 15°. Geht mit Wasser rasch in der Hitze, langsam in der Kälte in Essigsäure über. Löst sich eine Probe Anhydrid beim Schütteln mit kaltem Wasser schon innerhalb einiger Sekunden, so enthält es viel Essigsäure.

Quantitativ kann man den Gehalt an Essigsäure im Anhydrid bestimmen, indem man eine gewogene Menge des letzteren durch längeres Stehenlassen mit warmem Wasser völlig in Essigsäure überführt und die Menge derselben durch Titrieren ermittelt (analog der Titrierung von rauchender Schwefelsäure). Wie ist der Gehalt an Anhydrid zu berechnen?

Gegen Alkohol, Ammoniak und Anilin verhält es sich analog dem Acetylchlorid.

9. Acetamid: $C_2H_5NO = CH_3.CO.NH_2$,

Aethanamid.

Litteratur: Letts, Ber. (1872) **5**,669; Hofmann, Ber. (1882) **15**,978; v. Nencki, Leppert, Ber. (1873) **6**,903; J. Schulze, J. pr. Ch., N. F. (1883) **27**,514.

Chemischer Vorgang:

$$2CH_3.COOH + NCSNH_4 = 2CH_3.CO.NH_2 + COS + H_2O.$$

(Essigsäure) (Ammoniumrhodanat) (Acetamid)

Darstellung:

75 g Eisessig,
38 g Ammoniumrhodanat.

In einem etwa 200 ccm haltenden, kurzhalsigen Rundkolben werden 75 g Eisessig mit 38 g trockenem Ammonium-

Digitized by Google

rhodanat auf einem Sandbade so lange (etwa 90 Stunden) in gelindem Sieden erhalten, bis eine kleine Probe des Gemisches die Rhodanreaktion (mit Ferrichloridlösung) nur noch sehr schwach oder gar nicht zeigt. Infolge von Nebenreaktionen entweichen während des Erhitzens ausser dem in der obigen Gleichung angegebenen Kohlenoxysulfid auch noch Schwefelkohlenstoff, sowie im weiteren Verlauf der Reaktion Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Um dem Schwefelkohlenstoff das Entweichen zu gestatten, ist auf den Kolben ein nur kurzer, vertikal gestellter Kühler aufgesetzt, der zwar hinreicht, um die Eisessigdämpfe zu verdichten, nicht aber, um auch den leicht flüchtigen Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 46°) zurückzuhalten. Wird auch letzterer durch zu starke Kühlung kondensiert, so tritt heftiges Stossen des Kolbeninhaltes ein. — Der Apparat ist in einem Abzuge aufgestellt. Man leite die entweichenden Dämpfe derart ab, dass sie sich an keiner Flamme entzünden können. — Nach längerem Erhitzen setzen sich in dem Kühlrohr gewöhnlich ein farbloses und ein gelbes Sublimat an. Sie bestehen aus Ammoniumcarbamat bezw. -thiocarbamat. Man kann sie mit einer geringen Menge Eisessig in den Kolben zurückspülen.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolben mittelst eines weiten Knierohres mit einem weiten absteigenden Kühlrohr (ohne Mantel) verbunden und das Reaktionsprodukt im Digestorium mit eingesenktem Thermometer über freier Flamme destilliert. Der zwischen 212 und 223° siedende Anteil — bei weitem die Hauptmenge — liefert bei der Rektifikation fast reines, zwischen 215 und 220° siedendes Acetamid in sehr guter Ausbeute. Schulze erhielt 54 g = 91½ Prozent der theoretisch möglichen Menge. In diesem Zustande besitzt das Acetamid noch den Mäusekotgeruch, welchen man früher als charakteristisch für Acetamid hielt. Er wird indessen durch sehr geringe, ihrer Natur nach unbekannte Verunreinigungen hervorgerufen. Will man sich davon überzeugen, dass ganz reines Acetamid geruchlos ist, so krystallisiere man eine kleine Probe davon aus Benzol im Kölbchen am Rückflusskühler um, oder lasse sie, fein gepulvert

Digitized by Google

und in dünner Schicht ausgebreitet, im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure und Natronkalk einige Tage liegen.

Eigenschaften:

Farblose, rhomboedrische Krystalle. Schmelzpunkt 82°, Siedepunkt 222°. In Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und in Aether schwer löslich. Giebt es in wässeriger, mit Salpetersäure versetzter Lösung mit Silbernitrat einen Niederschlag, so enthält es noch Ammoniumrhodanat oder -cyanid.

Durch Kochen mit Natronlauge unter Ammoniakentwickelung leicht verseifbar. Eine wässerige Acetamidlösung löst in der Hitze gelbes Quecksilberoxyd unter Bildung einer Verbindung von der Formel $(CH_3CONH)_2Hg$.

10. Essigsäureäthylester: $C_4H_8O_2 = CH_3.COOC_2H_5$,

Essigäther, *Aethansäureäthylester.*

Litteratur: Geuther, Jahresb. f. 1863, 323; Frankland, Duppa, Ann. (1866) **138**,205; Markownikow, Ber. (1873) **6**,1177; Pabst, Bull. (1880) **33**,350.

Chemischer Vorgang:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O.SO_2.OH + H_2O.$$
(Alkohol) (Aethylschwefelsäure)

$$C_2H_5O.SO_2.OH + CH_3.COOH = CH_3.COOC_2H_5 + HO.SO_2.OH.$$
(Essigsäure) (Essigester)

Darstellung:

50 ccm konzentrierte Schwefelsäure,
50 „ Alkohol,
470 „ Eisessig,
500 „ Alkohol.

In ein auf 130—135° erhitztes Gemisch von je 50 ccm roher englischer Schwefelsäure und Alkohol, das sich in einem etwa 3 ccm fassenden, mit absteigendem Kühler und Vorlage verbundenen Rundkolben befindet (vergl. den Apparat in Fig. 6), lässt man eine Mischung von 470 ccm Eisessig

Digitized by Google

mit 500 ccm Alkohol aus einem Hahntrichter oder einer Flasche mit Bodentubulus in langsamem, jedoch ununterbrochenem Strome hinzufliessen, so dass der Inhalt des Kolbens stets eine Temperatur von 130—135° besitzt. Das Rohr, durch welches die Eisessig-Alkoholmischung einfliesst, ist zu einer Spitze ausgezogen, die bis nahezu an den Boden des Kolbens, also tief in die darin befindliche Flüssigkeit hinein reicht. Der Kolben wird entweder im Oelbade oder vorsichtig auf einem Drahtnetz erhitzt. In die Vorlage destilliert ein Gemenge von Essigester, Alkohol und Essigsäure und meist auch noch Aether und schweflige Säure, aus welchem man den Essigester durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Soda- oder Calciumchloridlösung abscheidet. Die obere Schicht wird im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig getrennt und nach dem Entwässern mit gekörntem Calciumchlorid durch fraktionierte Destillation gereinigt, wobei man die unter 72° übergehende Fraktion, welche etwas Aether enthalten kann, entfernt. Der zwischen 72 und 78° siedende Anteil ist ziemlich reiner Essigester. Nach Pabst beträgt die Ausbeute etwa 90 Prozent der theoretisch berechneten.

Will man ihn zur Darstellung von Acetessigester verwenden, so muss er noch weiter gereinigt werden, indem man ihn mindestens über Nacht in einer verkorkten Flasche über etwa $^1/_5$ seines Volumens an entwässertem Calciumchlorid stehen lässt und dann davon abfiltriert. Er ist so für obigen Zweck am besten geeignet.

Durch Stehen über einigen dünnen Scheiben Natrium und nachherige Destillation aus dem Wasserbade kann der Ester noch weiter von Wasser und Alkohol befreit werden, was aber für seine Verarbeitung auf Acetessigester nicht erforderlich ist.

Eigenschaften:

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 77°, spez. Gew. 0,92388 bei 0°. Löslich in etwa 11 Teilen Wasser; andererseits lösen 28 Teile Essigester 1 Teil Wasser. Wird

Digitized by Google

beim Stehen mit Wasser aber bald zu Essigsäure und Alkohol verseift[1]). Mit Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

11. Acetessigsäureäthylester: $C_6H_{10}O_3$ $= CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$, Acetessigester, *3-Butanonsäureäthylester.*

Litteratur: Geuther, Jahresb. f. 1863, 323, f. 1865, 302; Frankland, Duppa, Ann. (1865) **135**,220, (1866) **138**,204; Wislicenus, Conrad, Ann. (1877) **186**,214; Michael, J. pr. Ch., N. F. (1888) **37**,473; Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers (1894) 139.

Chemischer Vorgang (nach Claisen und Lowmann):

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$
(Alkohol) (Natriumäthylat)

$$CH_3.C\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown O \end{matrix} + C_2H_5ONa = CH_3.C\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ -OC_2H_5. \\ \diagdown ONa \end{matrix}$$
(Essigester) (Additionsprodukt)

$$\underset{\displaystyle ONa}{CH_3.\overset{|}{C}}\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 & H \\ & + \\ \diagdown OC_2H_5 & H \end{matrix}\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}CH.COOC_2H_5$$

$$= CH_3.\underset{\displaystyle |\atop ONa}{C}:CH.COOC_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

$$CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5 + C_2H_4O_2$$
(Desmotrope Form [?] des Natracetessigesters) (Essigsäure)

$$= CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_3O_2Na.$$
(Acetessigester) (Natriumacetat)

Bei der letzten Reaktion tritt also ein Bindungswechsel ein.

Darstellung:

400 g Essigsäureäthylester,
40 g Natrium.

[1]) Essigester, welcher nicht von den geringsten Spuren Wasser befreit wurde, enthält daher nach kurzem Stehen ein wenig Alkohol.

Digitized by Google

Die Beschaffenheit des als Ausgangsmaterial benutzten Essigesters ist von besonderer Wichtigkeit für die Erzielung einer guten Ausbeute an Acetessigester. Entweder verwendet man den nach der vorhergehenden Vorschrift hergestellten und besonders gereinigten Essigester, oder man bedient sich des käuflichen Essigesters, der dann aber vorher so zu reinigen ist (durch Schütteln mit Sodalösung u. s. w.) wie das erste Rohprodukt, das man bei der oben beschriebenen Darstellung von Essigester erhält (Gattermann).

40 g wohl abgepresstes, von Krusten befreites Natrium werden rasch in möglichst dünne Scheiben zerschnitten oder in Drahtform gepresst [1]) und in einen trockenen, 1 Liter fassenden Rundkolben eingefüllt. Derselbe steht in einem mit kaltem Wasser gefüllten Kühlgefässe und wird mit einem trockenen, langen (Kugel-)Kühler verbunden. Durch diesen giesst man nun 400 g Essigester auf das Natrium, wobei, wenn der Ester gehörig gereinigt war, nicht sofort eine stürmische Reaktion eintreten darf. Vielmehr soll der Ester nach Entfernung des Kühlgefässes allmählich ins Sieden kommen. Ist die erste Einwirkung vorüber, so erhitzt man das Gemisch in einem inzwischen angeheizten Wasserbade zum gelinden Sieden so lange, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist, was 3—4 Stunden dauert, destilliert dann den überschüssigen Essigester aus dem Wasserbade ab und setzt zu der hinterbleibenden, noch warmen, flüssigen Masse unter Umschütteln erst 220 g Essigsäure von 50 (Gewichts-) Prozent, darauf, nach dem Erkalten, noch 220 ccm Wasser. Man schüttelt nun die Flüssigkeit im Scheidetrichter gut durcheinander und hebt, wenn sie sich wieder in zwei Schichten getrennt hat, die obere, den Acetessigester enthaltende Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und unterwirft sie unter Benutzung einer Wurtzschen Siederöhre (Fig. 14) oder besser eines Ladenburgschen Kolbens (Fig. 15) der fraktionierten Destillation, wobei man die von 100—130°, 130—165°,

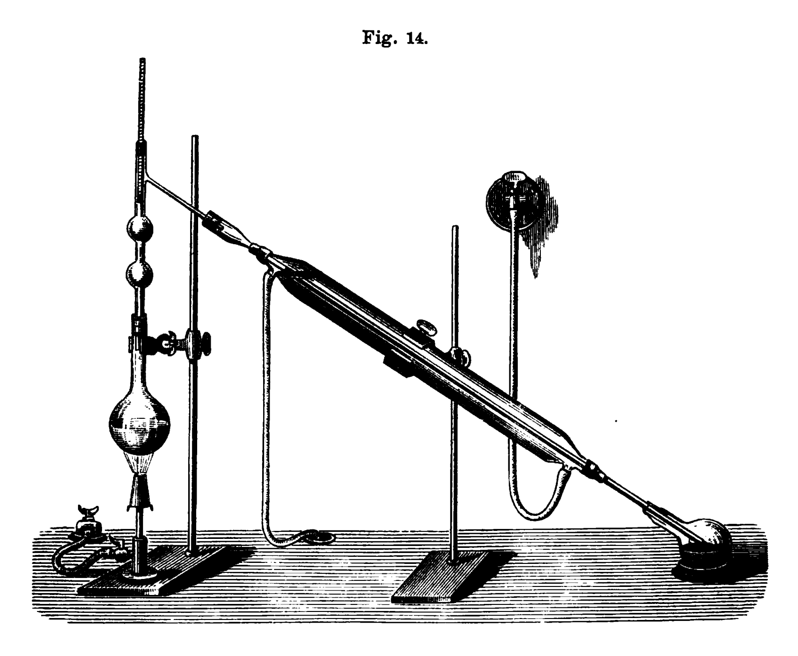
---

[1]) Eine brauchbare Natriumpresse ist beschrieben und abgebildet in den Ber. (1895) **28**,322.

Digitized by Google

165—175°, 175—185°, 185—200° übergehenden Anteile gesondert auffängt. Nach dreimaligem Durchfraktionieren haben sich die zwischen 100 und 175° und zwischen 185 und 200° siedenden Anteile quantitativ sehr vermindert. Die von 175 bis 185° siedende Hauptfraktion ist für die meisten Zwecke der Weiterverarbeitung genügend reiner Acetessigester. Ein zu

Fig. 14.



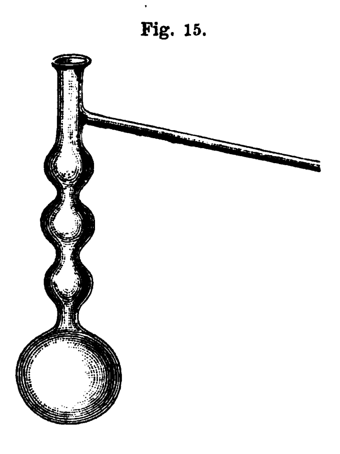
häufiges Fraktionieren desselben ist zu vermeiden, da sich jedesmal etwas Acetessigester unter Bildung niedrig siedender Produkte und gewisser Mengen Dehydracetsäure[1]) zersetzt. — Nach Wislicenus und Conrad giebt 1 kg Essigester im Maximum 175 g Acetessigester. Durchschnittlich erhält man aus 400 g des ersteren nur etwa 60 g des letzteren, oft aber auch viel

[1]) Die Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, kann aus den braunen, schmierigen Destillationsrückständen gewonnen werden, indem man diese mit Sodalösung unter Zusatz von Tierkohle kocht, das aus dem Filtrat auskrystallisierende Natriumsalz umkrystallisiert und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Farblose Nadeln; Schmelzpunkt 109°, Siedepunkt 269° (vergl. Feist, Ann. [1890] **257**,253).

Digitized by Google

weniger, wenn nämlich der Versuch auf mehrere Stunden, etwa über Nacht, unterbrochen wird. Man beginne also mit der Darstellung am Morgen und führe sie bis zum Abend

Fig. 15.



zu Ende. Auch wenn das Natrium in zu dicken Scheiben angewendet wird und sich infolgedessen zu langsam löst, wird die Ausbeute geringer.

Eigenschaften:

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 181°, spez. Gew. 1,030 bei 15°. Wenig löslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung eine krystallisierte Doppelverbindung, welche zur Darstellung von völlig reinem Acetessigester benutzt werden kann (Elion, Rec. [1884], 3,246). Färbt sich mit Ferrichloridlösung [1]) violett. In verdünnten Alkalilösungen in der Kälte löslich, wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausgefällt. Zerfällt dagegen bei längerem Kochen

[1]) Die Ferrichloridlösung, welche zu dieser und vielen ähnlichen Farbenreaktionen benutzt werden soll, wird am besten jedesmal durch Lösen eines Körnchens von festem Ferrichlorid in Wasser frisch bereitet. Lösungen, welche durch längeres Stehen stark sauer geworden sind, lassen sich sehr oft zu Farbenreaktionen nicht mehr verwenden. Bei der Anstellung derartiger Reaktionen setzt man die Ferrichloridlösung nur tropfenweise (mit einem Glasstabe) hinzu.

Digitized by Google

mit verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalilösungen der Hauptsache nach in Aceton, Kohlendioxyd und Alkohol (Ketonspaltung). Konzentriertes alkoholisches Kali spaltet den Acetessigester in 2 Moleküle Essigsäure + 1 Molekül Alkohol (Säurespaltung).

Ein Wasserstoffatom der Methylengruppe ist im Acetessigester durch Natrium ersetzbar. In dem entstehenden Natracetessigester, $CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5$, kann das Natrium, dann auch (wieder durch Vermittelung von Natrium) das zweite Wasserstoffatom durch Alkyle, Acyle u. s. w. ausgetauscht werden. Die so erhaltenen alkylierten Acetessigester können wieder der Keton- oder der Säurespaltung unterworfen werden, wodurch wichtige Synthesen möglich sind.

12. Acet(yl)bernsteinsäurediäthylester,

Aethanoylbutandisäurediäthylester:

$$C_{10}H_{16}O_5 = \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5. \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

Litteratur: Conrad, Ann. (1877) **188**,218, Privatmitteilung; Gottstein, Ann. (1882) **216**,35; Rach, Ann. (1886) **234**,36.

Chemischer Vorgang:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$
(Alkohol) (Natriumäthylat)

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_2H_5ONa$$
(Acetessigester)

$$= CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$
(Natracetessigester)

$$CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + ClCH_2.COOC_2H_5$$
(Monochloressigsäureester)

$$= \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2.COOC_2H_5 \end{array} + NaCl.$$
(Acetbernsteinsäureäthylester)

Digitized by Google

Darstellung:

35 g Acetessigester,
6,2 g Natrium,
100 g absoluter Alkohol,
80 g Monochloressigsäureäthylester.

6,2 g wohl abgepresstes, in würfelförmige Stücke geschnittenes Natrium werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von etwa 1/2 Liter Inhalt in 100 g absolutem Alkohol gelöst. Hierzu bringt man 35 g Acetessigester, wobei sich die Lösung unter schwacher Gelbfärbung nur wenig erwärmt, und fügt darauf durch einen Tropftrichter nach und nach 80 g, also einen starken Ueberschuss von Monochloressigsäureäthylester (siehe bei Monochloressigsäure) hinzu.

Anfangs geht die Umsetzung zwischen dem Chloressigester und dem Natracetessigester ohne beträchtliche Temperaturerhöhung vor sich. Sie vollzieht sich hauptsächlich erst, wenn man das Gemisch etwa 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung bräunt sich hierbei und trübt sich durch Kochsalzausscheidung. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Jetzt wird der Alkohol abdestilliert, aus dem braungelben Rückstand der gebildete Acetbernsteinsäureester durch Wasserzusatz abgeschieden und nach sorgfältiger mechanischer Trennung vom Wasser direkt destilliert [1]), wobei der von 210—260° siedende Anteil gesondert aufgefangen wird. Er liefert bei der Rektifikation ein zwischen 250 und 260° siedendes Produkt, welches hinreichend reiner Ester ist. — Die Ausbeute an von 252—256° übergehendem Acetbernsteinsäureester beträgt in den meisten Fällen nicht mehr als die Hälfte der berechneten.

---

[1]) Bei der Destillation des Esters tritt eine teilweise Zersetzung ein. Dieselbe ist um so geringer, je niedriger der Druck ist und je schneller die Destillation erfolgt. (Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck siehe Fig. 19, S. 70.)

Digitized by Google

Eigenschaften:

Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Siedet bei 254—256°, spez. Gew. 1,088 bei 15°. Färbt sich nicht mit Ferrichloridlösung, im Gegensatz zum Acetessigester. Wird durch konzentriertes alkoholisches Kali in Bernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser in Lävulinsäure, Kohlendioxyd und Alkohol gespalten.

13. **Monochloressigsäure:** $C_2H_3ClO_2 = CH_2Cl.COOH$, *Chlor-2-Aethansäure,* und deren **Aethylester:** $CH_2Cl.COOC_2H_5$.

Litteratur: R. Hoffmann, Ann. (1857) **102**,1; Russanow, Ber. (1892) **25 c**,334.

Chemischer Vorgang:

1. $P + 3Cl = PCl_3$ (vielleicht auch PCl_5).

2. $2PCl_3 + 3CH_3COOH = P_2O_3 + 3HCl + 3CH_3COCl$.
(Essigsäure) (Acetylchlorid)

3. $CH_3COCl + CH_3COOH = (CH_3CO)_2O + HCl$.
(Essigsäure-anhydrid)

4. $$\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O + Cl_2 = \begin{matrix}Cl.CH_2.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$
(Monochloressigsäure-anhydrid)

$$= ClCH_2.COOH + CH_3.COCl.$$
(Monochloressigsäure)

Das nach der Gleichung 4 zurückgebildete Acetylchlorid reagiert entsprechend der Gleichung 3 auf neue Mengen Essigsäure und führt diese wieder in das Anhydrid über, welches leichter chlorierbar ist, als die Essigsäure selbst. So wirkt also nicht der Phosphor, sondern das durch seine Vermittelung gebildete Acetylchlorid als Chlorüberträger. Dementsprechend kann man mit gutem Erfolge statt des Phosphors fertig gebildetes Acetylchlorid hinzusetzen.

Digitized by Google

Darstellung:

200 g Eisessig,
16 g amorpher Phosphor.

In einen ½ Liter fassenden Rundkolben, welcher mit einem Gaseinleitungsrohre und (Allihnschen[1]) Rückflusskühler versehen ist, bringt man 200 g Eisessig und 16 g trockenen amorphen Phosphor, erhitzt den Kolben auf dem Wasserbade und leitet trockenes Chlorgas[2]) in ziemlich raschem Strome ein. Der Kolben soll an einem möglichst hellen Orte aufgestellt werden, am besten so, dass er vom direkten Sonnenlichte bestrahlt wird. Je nach der Stärke des Lichtes geht die Chlorierung rascher oder langsamer vor sich. Sie wird unterbrochen, wenn eine Probe der Flüssigkeit in einem Reagensglase beim Abkühlen mit Eiswasser und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. An sehr hellen Sommertagen sind dazu etwa 12—15 Stunden erforderlich, während an trüben Wintertagen die doppelte Zeit meist noch nicht ausreicht.

Zur Abscheidung der gebildeten Monochloressigsäure wird der gelblich gefärbte Kolbeninhalt in einen Fraktionierkolben

---

[1]) Fres. (1886) **25**,36.

[2]) Den Chlorstrom entwickelt man am bequemsten aus Chlorkalk und roher Salzsäure im Kippschen Apparat (Klason, Ber. [1890] **23**,336) oder in einem im Wasserbade gelinde erwärmten Rundkolben aus einem Gemische von 5 Teilen gepulvertem Braunstein (90 Prozent MnO_2 enthaltend), 11 Teilen Kochsalz, 40 Teilen verdünnter Schwefelsäure (hergestellt aus 26 Gewichtsteilen roher englischer Schwefelsäure [d = 1,83] und 14 Teilen Wasser). Das entwickelte Chlor wird zuerst in einer mit Sicherheitsrohr versehenen Woulfschen Flasche mit Wasser gewaschen, dann getrocknet, indem es durch konzentrierte Schwefelsäure und darauf durch ein U-Rohr geleitet wird, welches mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthält. Kautschukverbindungen sind, da Kautschuk von Chlor stark angegriffen wird, möglichst zu vermeiden. — Man trage dafür Sorge, dass, wenn das Chloreinleiten auf längere Zeit unterbrochen wird, die Flüssigkeiten in den verschiedenen Teilen des Apparates nicht zurücksteigen können.

Die Verwendung von *Chlorbomben* ist, wenn dieselben nicht oft gebraucht werden, nicht zu empfehlen, wenigstens nicht zur allgemeinen Benutzung in Unterrichtslaboratorien.

Digitized by Google

gegossen, an dessen Ableitungsrohr ein Kühlrohr (inneres Rohr eines Liebigschen Kühlers ohne den Mantel) angesetzt ist, und destilliert. Die bis 150° übergehende Fraktion enthält neben unveränderter Essigsäure nur wenig des Monochlorderivates und kann zweckmässig bei der Darstellung neuer Mengen von Monochloressigsäure als Ausgangsmaterial dienen. Das von 150—190° siedende Destillat wird in einem Becherglase gesondert aufgefangen und durch Abkühlen in Eiswasser und Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zum Krystallisieren gebracht. Der erstarrte Anteil wird rasch abgesaugt und dabei durch Zusammendrücken auf der Filterplatte mit einem Pistill möglichst von den Mutterlaugen befreit. Das Absaugen darf nicht zu lange dauern, weil sonst die durchgesaugte, warme Luft den erstarrten Teil langsam wieder zum Schmelzen bringen kann. Das Filtrat wird nochmals destilliert und der zwischen 170 und 190° siedende Anteil wieder wie oben zum Krystallisieren gebracht und abgesaugt. So gewinnt man noch eine kleine Menge des festen Produktes, welche mit der zuerst erhaltenen Hauptmenge, die inzwischen im Exsiccator aufbewahrt wurde, vereinigt und nochmals fraktioniert wird. Die jetzt zwischen 184 und 188° übergehende Fraktion, welche beim Erkalten ohne weiteres erstarrt, besteht aus reiner Monochloressigsäure. Die Ausbeute kann bis 150 g Monochloressigsäure betragen, ist aber meist sehr viel geringer.

Eigenschaften:

Rhombische Tafeln oder Prismen. Schmelzpunkt 63° (vergl. dazu Tollens, Ber. [1884] **17**, 665), siedet bei 185 bis 187°. Leicht löslich in Wasser. Zieht, namentlich in geschmolzenem Zustande, auf der Haut Blasen; ihr Dampf reizt heftig zu Thränen, worauf bei ihrer Darstellung und Handhabung zu achten ist. Zerfliesst an der Luft. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser, teilweise auch schon bei langer Einwirkung desselben bei gewöhnlicher Temperatur in Glycolsäure und Salzsäure.

Den zur Darstellung des Acetbernsteinsäureesters erforderlichen

Digitized by Google

Monochloressigsäureäthylester

erhält man in recht befriedigender Ausbeute auf folgende Weise (nach Conrad, Ann. [1877] **188**,218): Ein Gemisch von

150 g Monochloressigsäure,
90 g Alkohol und
19 g konzentrierter Schwefelsäure

wird 6 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei teilt sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten.

Man trennt den Ester von der sauren Flüssigkeit im Scheidetrichter, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn über entwässertem Calciumchlorid und rektifiziert ihn nach dem Abgiessen vom Trockenmittel ein- bis zweimal. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 145°, spez. Gew. 1,1585 bei 20°.

14. Glycocoll: $C_2H_5NO_2 = \begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$

oder $CH_2 < \begin{matrix} NH_3 \\ CO \end{matrix} > O$,

Glycin, Aminoessigsäure, *Aminoäthansäure.*

Litteratur: Perkin, Duppa, Ann. (1858) **108**,112; Heintz, Ann. (1862) **122**,257, **124**,297; v. Nencki, Ber. (1883) **16**,2827; Mauthner, Suida, Monatsh. (1890) **11**,374; Kraut, Ann. (1891) **266**,295.

Chemischer Vorgang:

$$Cl.CH_2.COOH + 2NH_3 = NH_2.CH_2.COOH + NH_4Cl.$$

(Monochloressigsäure) (Glycocoll)

Darstellung:

47,2 g Monochloressigsäure,
50 ccm Wasser,
0,6 Liter Ammoniakwasser von 26,5 Prozent.

In einen etwa 1½ Liter fassenden Rundkolben mit weitem Halse bringt man 0,6 Liter Ammoniakflüssigkeit von 26,5 Prozent (spez. Gew. 0,906 bei 15°) und lässt eine Lösung von 47,2 g Monochloressigsäure in 50 ccm Wasser hinzutropfen.

Digitized by Google

Dabei rührt man fortwährend mit einem Wittschen Rührer oder einem gebogenen Glasstabe, welche durch eine Rabesche Turbine getrieben werden (vergl. Fig. 29), damit jeder einfallende Tropfen Chloressigsäurelösung sofort im Ammoniakwasser verteilt und dadurch der Einwirkung des schon gebildeten Glycocolls möglichst entzogen wird. Nach 24stündigem Stehen bläst man den grössten Teil des überschüssigen Ammoniaks durch Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes ab und dampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ein. Zur Trennung des Glycocolls von dem daneben entstandenen Salmiak und anderen Produkten kocht man die rückständige Lösung mit frisch gefälltem und durch Dekantieren ausgewaschenem Kupferoxyd, welches man durch Fällen einer Lösung von etwa 70 g krystallisiertem Kupfervitriol mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge erhalten hat. Der grösste Teil des Kupferoxyds geht dabei als Glycocollkupfer in Lösung. Aus der filtrierten, tief blauen Lösung kann ein grosser Teil desselben durch Krystallisation erhalten werden. Statt dessen kann man auch zur Trockene verdampfen, den Rückstand in 95 ccm Wasser lösen und 95 ccm absoluten Alkohol zusetzen. Bei diesem Verhältnis von Wasser und Alkohol wird nahezu alles Glycocollkupfer, $[(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O]$, doch noch kein Salmiak gefällt. Man filtriert das Glycocollkupfer nach 24 Stunden ab und wäscht es nacheinander mit Weingeist von 60, 80 und 90 Prozent bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und bis der Weingeist ungefärbt abfliesst, was gewöhnlich zusammenfällt.

Um aus dem Kupfersalz Glycocoll zu gewinnen, löst man jenes in Wasser, versetzt mit etwas frisch gefälltem Thonerdehydrat, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Minuten, worauf sich das Kupfersulfid gut absetzt. Das Thonerdehydrat befördert die Abscheidung des Kupfersulfids und verhindert, dass dasselbe in kolloidaler Form gelöst oder in der Flüssigkeit verteilt bleibt. Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt.

Digitized by Google

Aus dem mit dem Waschwasser vereinigten und eingeengten Filtrate krystallisiert das Glycocoll in farblosen Krystallen. Nur als letzte Mutterlauge bleibt ein geringer, sirupförmiger Rest.

Zuweilen enthalten die Krystalle eine kleine Menge einer Ammoniakverbindung. In diesem Falle kocht man die Lösung unter Zusatz von Calciumoxyd bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtriert, fällt den gelösten Kalk mit Ammoniumcarbonat, filtriert und dampft wieder bis zur Krystallisation ein. — Die Ausbeute an Glycocoll beträgt (nach Kraut) 50—55 Prozent der theoretischen.

Die wässerig-alkoholische Mutterlauge des Glycocollkupfers enthält ausser Salmiak Di- und Triglycolamidsäure, [$NH(CH_2.COOH)_2$ bezw. $N(CH_2.COOH)_3$]. Diese Säuren entstehen in weitaus überwiegender Menge, wenn man nicht einen grossen Ueberschuss von konzentriertem Ammoniakwasser auf die Monochloressigsäure einwirken lässt.

Eigenschaften:

Grosse, monokline Krystalle, die sich bei 228° bräunen und bei 232—236° unter Gasentwickelung und dunkler Purpurfärbung schmelzen. In starkem Weingeist und in Aether wenig, in Wasser leicht löslich (4,3 Teile kaltes Wasser lösen 1 Teil Glycocoll). Schmeckt süss.

Die neutral reagierende, wässerige Lösung des Glycocolls wird durch Eisenchlorid (vergl. S. 39, Anm.) tief rot gefärbt. Mit Salzsäure und Salpetersäure, ebenso mit vielen Basen bildet das Glycocoll Salze, nicht aber mit Ammoniak. Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt in Methylamin und Kohlendioxyd; liefert mit salpetriger Säure Stickstoff und Glycolsäure.

15. Malonsäurediäthylester: $C_7H_{12}O_4 = CH_2(COOC_2H_5)_2$,

Malonester, *Propandisäurediäthylester*.

Litteratur: Finkelstein, Ann. (1865) **133**,349; Conrad, Ann. (1880) **204**,126; Claisen, Venable, Ann. (1883) **218**,131.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

$$Cl.CH_2.COOK + KCN = CN.CH_2.COOK + KCl.$$

(Monochloressigsaures Kalium) (Cyanessigsaures Kalium)

$$CH_2<\begin{matrix}CN\\COOK\end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2HCl = CH_2<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

(Alkohol) (Malonsäureester)

$$+ KCl + NH_4Cl.$$

Darstellung:

100 g Monochloressigsäure,
200 ccm Wasser,
76 g Kaliumcarbonat,
75 g Kaliumcyanid (von 98 Prozent).

100 g Monochloressigsäure werden in einer geräumigen Porzellanschale unter einem gut ziehenden Abzuge in 200 g Wasser gelöst, die Lösung mit (etwa 76 g) Kaliumcarbonat neutralisiert, mit 75 g Kaliumcyanid [1]) versetzt und auf dem Sandbade bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaktion erwärmt, wobei sich etwas Blausäure entwickelt [2]). Alsdann dampft man die Lösung auf

[1]) Das Abwägen desselben geschieht auch unter einem Abzuge.

[2]) Will man die so erhaltene Lösung von cyanessigsaurem Kalium auf Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$, statt auf deren Ester verarbeiten, so lässt man sie erkalten, setzt etwa das doppelte Volumen rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu und sättigt das Gemisch, ohne es vorher zu filtrieren, mittelst eines weiten Einleitungsrohres mit Salzsäuregas. Die nunmehr Malonsäure enthaltende Lösung wird von dem entstandenen Niederschlage (Kalium- und Ammoniumchlorid) abgegossen und das Salzgemisch mit einer geringen Menge rauchender Salzsäure nachgewaschen. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der hinterbleibende Rückstand, welcher die Malonsäure neben weiteren Mengen der obigen Salze enthält, wird zerrieben und mit Aether am aufsteigenden Kugelkühler auf dem Sicherheitswasserbade vollständig extrahiert. Beim Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die Malonsäure gewöhnlich zuerst als dickes Oel, welches bald zu blätterigen Krystallen erstarrt. Dieselben werden stark abgepresst, zerdrückt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 80 g (Bourgoin, Compt. rend. [1880] **90**,1289). Schmilzt bei 132°. Sehr leicht löslich in Wasser. Auf 140—150° erhitzt, zerfällt sie glatt in Essigsäure und Kohlendioxyd.

Digitized by Google

dem Sandbade möglichst rasch ein, bis ein in die zähflüssige, bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer etwa 135° zeigt. Mit diesem (starkwandigen) Thermometer rührt man während des Eindampfens fortwährend um, da die Masse sonst stark stösst und spritzt. Die Hand schützt man dabei durch Umwickelung mit einem Tuch oder durch einen Handschuh. Man lässt nun die Masse unter fortgesetztem, guten Umrühren erkalten. Unterlässt man dasselbe, so erhält man eine kompakte, harte, sehr schwer pulverisierbare Masse. Das aus Kaliumchlorid und cyanessigsaurem Kalium bestehende Salzgemisch wird fein gepulvert, gewogen, und in einem weithalsigen Rundkolben mit $^2/_3$ seines Gewichtes Alkohol übergossen. Die am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmte Mischung wird mit trockenem Salzsäuregas[1]) gesättigt, was etwa $1^1/_2$ Tage in Anspruch nimmt. Zum Einleiten des Gases bedient man sich eines weiten Rohres, am besten in Form eines Vorstosses oder umgekehrten Trichterrohres, um Verstopfungen zu verhüten, welche sonst durch die sich abscheidenden Salze häufig eintreten (Fig. 16).

Man lässt erkalten, giesst das breiige Gemisch in Eiswasser, das sich in einem Scheidetrichter befindet, fügt zur leichteren Abscheidung des Malonesters käuflichen Aether hinzu, schüttelt gut durch und trennt die obere rotbraune,

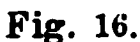
---

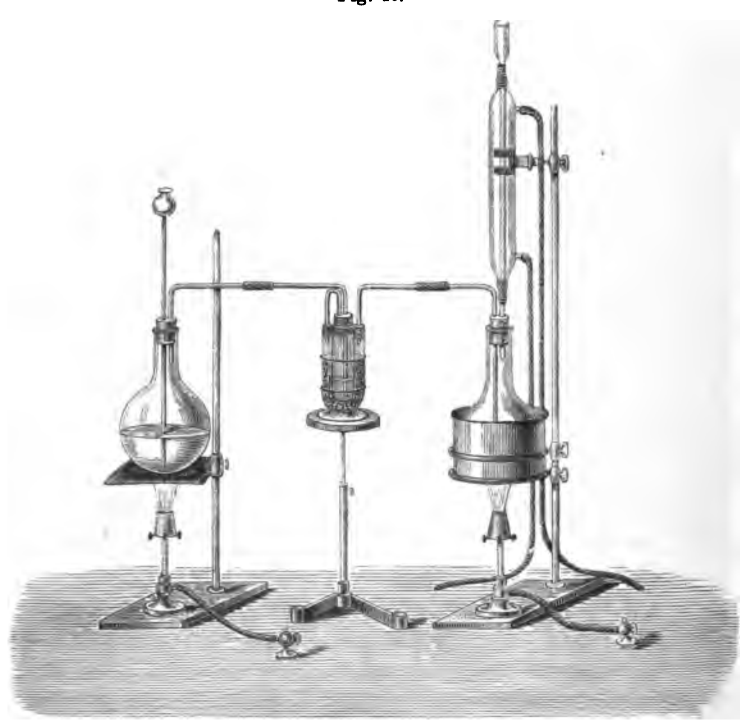
[1]) Sehr bequem lässt sich Salzsäuregas erhalten, indem man rohe englische Schwefelsäure allmählich zu roher Salzsäure tropfen lässt. Giebt man in den Entwickelungskolben noch Kochsalz hinzu, so wird die Menge des entbundenen Chlorwasserstoffes noch vermehrt. — Man kann auch ein wieder erkaltetes Gemisch von 35 Gewichtsteilen roher Schwefelsäure mit 8 Teilen Wasser zu 20 Teilen Kochsalz allmählich hinzugeben, wobei der geräumige Entwickelungskolben auf einem Sandbade erhitzt wird (nicht zu stark — schäumt!). Das Salzsäuregas wird (wie in Fig. 16) getrocknet, indem es zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch ein U-Rohr geleitet wird, welches mit Bimssteinstücken oder Glasscherben gefüllt ist, die mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt sind.

Unterbricht man das Einleiten von Salzsäuregas, so löse man die Verbindung zwischen der Waschflasche und dem die alkoholische Lösung enthaltenden Kolben, um ein Zurücksteigen der letzteren zu verhindern.

Digitized by Google

ätherische Schicht von der wässerigen Flüssigkeit. Die ätherische Lösung wird mit Wasser, dem man etwas Sodalösung zugesetzt hat, gewaschen, mit Calciumchlorid über Nacht getrocknet, davon abgegossen und destilliert. Den Aether destilliert man zunächst ab durch Einstellen des Fraktionier-


Fig. 16.



kolbens in heisses Wasser (also ohne Flamme); ist er abgetrieben, so erhitzt man auf einem Drahtnetz weiter. Das Quecksilber steigt schnell auf 185°, und bis 200° ist bis auf eine geringe Menge eines braunen Rückstandes alles destilliert. Die zwischen 185 und 200° siedende Fraktion wird für sich aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation reinen Malonsäureester in einer durchschnittlichen Ausbeute von 88 g.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 198°. Spez. Gew. 1,061 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Essigester (resp. Essigsäure + Alkohol), Kohlendioxyd und Alkohol. Löst (bei Gegenwart von Alkohol) Natrium unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Natriummalonsäureester, $CHNa(COOC_2H_5)_2$, dessen Natriumatom gegen Alkyle austauschbar ist. Ebenso ist auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe im Malonester durch Alkyle ersetzbar — wichtige Synthesen.

16. Aethylmalonsäure: $C_5H_8O_4 = C_2H_5.CH<^{COOH}_{COOH}$,

α-Isobrenzweinsäure, *Butansäure-2-Methylsäure,*

und deren **Diäthylester:** $C_2H_5.CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$.

Litteratur: Conrad, Ann. (1880) **204**,134.

Chemischer Vorgang:

$$C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H.$$
(Alkohol) (Natriumäthylat)

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = CHNa(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH.$$
(Malonsäureester) (Natriummalonsäureester)

$$C_2H_5J + NaCH(COOC_2H_5)_2 = C_2H_5.CH(COOC_2H_5)_2 + NaJ.$$
(Aethyljodid) (Aethylmalonsäureester)

$$C_2H_5.CH(COOC_2H_5)_2 + 2KOH = C_2H_5.CH(COOK)_2 + 2C_2H_5OH.$$
(Aethylmalonsaures Kalium)

Darstellung des Aethylmalonsäurediäthylesters:

16 g Malonsäureester,
25 g absoluter Alkohol,
2,3 g Natrium,
20 g Aethyljodid.

Digitized by Google

Zu einer Lösung von 2,3 g metallischem Natrium in 25 g absolutem Alkohol, die sich in einem etwa 100 ccm fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, lässt man 16 g Malonsäureester hinzufliessen. Anfänglich bleibt die Flüssigkeit klar, aber noch ehe aller Malonsäureester hinzugesetzt ist, scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper (Natriummalonsäureester) ab, und in wenigen Augenblicken ist die ganze Masse erstarrt. Zu der festen Masse werden nun in kleinen Portionen 20 g Aethyljodid hinzugefügt und der Kolbeninhalt tüchtig durcheinander geschüttelt, wobei die Masse sofort weich wird und feinpulveriges Natriumjodid sich abscheidet. Die Umsetzung ist beendet, sobald das Gemisch nicht mehr alkalisch reagiert, welcher Punkt nach etwa $1^1/_2$stündigem Erwärmen im Wasserbade gewöhnlich erreicht ist.

Aus dem Reaktionsprodukt entfernt man darauf den Alkohol durch Destillation aus dem Salzbade, nimmt den aus dem Rückstand durch Zusatz von Wasser abgeschiedenen Aethylmalonsäureester in Aether auf und unterwirft die ätherische Lösung direkt der Destillation. Nach dem Verjagen des Aethers (im Wasserbade) und geringer Mengen Wasser stellt sich das Quecksilber fast sofort auf den Siedepunkt des Aethylmalonsäureesters (206—208°) ein, der innerhalb weniger Grade als farblose Flüssigkeit, ohne irgend welchen Zersetzungsrückstand zu hinterlassen, übergeht. 16 g Malonsäureester liefern stets in Uebereinstimmung mit den Angaben von Conrad 14,8—15 g reinen Aethylmalonsäureester, d. h. 80 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 207°. Spez. Gew. 1,008 bei 18/15° [1]).

---

[1]) Diese Schreibweise bedeutet, dass das angegebene spezifische Gewicht des Esters ausnahmsweise bezogen ist auf die Dichte des Wassers von 15°, während bekanntlich gewöhnlich die Dichte des Wassers von 4° = 1 angenommen wird.

Digitized by Google

Darstellung der Aethylmalonsäure:

14 g Aethylmalonsäureester,
17 g Aetzkali.

Zur Zersetzung des Aethylmalonsäureesters bringt man in einen etwa 100 ccm fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben konzentrierte, wässerige Kalilauge, die etwa das Doppelte der zur Verseifung des angewandten Esters (14 g) erforderlichen Menge Aetzkali (17 g in 30—35 ccm H_2O) enthält, und fügt zu derselben den Ester in kleinen Portionen; es bildet sich hierbei anfangs ein gelatinöser Niederschlag, eine Art Emulsion, die bald zu einer weissen, festen Masse erstarrt (wahrscheinlich Kaliumäthylmalonsäureester). Beim Umschütteln erwärmt sich das Gemisch so stark, dass der freiwerdende Alkohol ins Sieden gerät. Nach ungefähr ½ stündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Kolbeninhalt wieder flüssig geworden, die obenauf schwimmende, ölige Schicht ist gelöst und der Ester vollständig verseift. Man verdünnt jetzt mit etwas Wasser, neutralisiert vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure und fällt die Aethylmalonsäure mit kalt gesättigter Calciumchloridlösung. Aus dem durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreiten krystallinischen Niederschlage (äthylmalonsauren Calcium) wird die Aethylmalonsäure mit konzentrierter Salzsäure freigemacht, in alkoholfreiem Aether aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Sicherheitswasserbade als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Dieselbe erstarrt in der Kälte sogleich in Form kleiner, prismatischer Krystalle, welche nach dem Abpressen und Trocknen farblos und nahezu rein sind. Ihr Gewicht beträgt etwa 7 g. Aus Wasser wird die Säure gut krystallisiert erhalten.

Eigenschaften:

Rhombische Prismen. Schmelzpunkt 111,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt schon bei 160° in Buttersäure und Kohlendioxyd. Zersetzt sich sogar schon in wässeriger Lösung beim Eindampfen, namentlich in Gegenwart von Säuren.

Digitized by Google

Das Calciumsalz, $C_5H_6O_4Ca + H_2O$, ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Charakteristisch ist das sehr schwer in Wasser lösliche Zinksalz, $C_5H_6O_4Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$, ein aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver.

17. **Buttersäure:** $C_4H_8O_2 = CH_3.CH_2.CH_2.COOH$,

Butansäure.

Litteratur: Conrad, Ann. (1880) **204**,137.

Chemischer Vorgang:

$$CH_3.CH_2.CH{<}{COOH \atop COOH} = CH_3.CH_2.CH_2.COOH + CO_2.$$

(Aethylmalonsäure) (Buttersäure)

Darstellung:

5 g Aethylmalonsäure.

5 g Aethylmalonsäure werden in einem trockenen, 20 ccm fassenden Fraktionierkölbchen in einem 180° heissen Oel- oder Paraffinbade erhitzt. Das Kölbchen ist so gestellt, dass das Abflussrohr, welches mit einem kleinen Rückflusskühler verbunden ist, schräg nach oben gerichtet ist. Der Kolbenhals ist verkorkt. Man erhitzt, bis die anfangs lebhafte Entwickelung von Kohlendioxyd aufgehört hat, was meist nach ³/₄ Stunden der Fall ist. Durch Einleiten des entwickelten Gases in Barytwasser (welches am Zurücksteigen zu verhindern ist!) überzeuge man sich, dass jenes aus Kohlendioxyd besteht. Nach beendeter Zersetzung wird der schwach bräunliche Kolbeninhalt destilliert, wobei zwischen 160 und 165° farblose Buttersäure ohne einen Rückstand übergeht. Nach einmaliger Destillation ist sie rein und siedet konstant zwischen 162 und 163°. Man erhält 3 g Buttersäure, während die Theorie 3,3 g verlangt.

Für die Darstellung grösserer Mengen von Buttersäure bedient man sich jedoch dieser Methode nicht, sondern gewinnt sie viel billiger aus Kohlenhydraten (Stärke, Traubenzucker u. a.) durch (Schizomyceten-) Gärung.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 163°. Spez. Gew. 0,9587 bei 20°. Wird bei der Abkühlung auf —19° fest, schmilzt dann um —3°. Mit Wasser mischbar, wird aus der Lösung durch Calciumchlorid „ausgesalzen“. Von ihren Salzen sind charakteristisch: 1. Das Calciumsalz, $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; scheidet sich daher aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in der Wärme (bei 70—80°) teilweise ab. 2. Das Silbersalz, $C_4H_7O_2Ag$, aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhältlich. In Wasser schwer löslich, krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln.

18. **Oxalsäure:** $C_2H_2O_4 + 2H_2O = \begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array} + 2H_2O$,

Kleesäure, *Aethandisäure.*

Litteratur: Schlesinger, Buchners Repert. [2] **74**,24; Thompson, Jahresb. f. 1847/48, 498.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Rohrzucker)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 17\,O = \underset{\text{(Oxalsäure)}}{6\,C_2H_2O_4} + 5\,H_2O.$$

Daneben entstehen noch andere Oxydationsprodukte, und ein beträchtlicher Teil des Zuckers wird völlig (zu Kohlendioxyd und Wasser) oxydiert. Die Reaktion soll die tiefgreifende Oxydation einer komplizierten aliphatischen Verbindung durch konzentrierte Salpetersäure veranschaulichen. Die technische Darstellungsweise der Oxalsäure erfolgt durch Schmelzen von Sägespänen (Cellulose) mit Aetzkali.

Darstellung:

100 g Rohrzucker,
825 g rohe Salpetersäure.

100 g fein gepulverter Rohrzucker werden mit 825 g roher Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 in einem 2 Liter

Digitized by Google

haltenden Rundkolben auf einem Drahtnetz unter einem gut ziehenden Digestorium so lange erhitzt, bis eine stürmische Entwickelung roter Dämpfe beginnt, worauf die Flamme sofort ausgedreht wird. Die Reaktion schreitet von selbst fort. Wenn sich keine nitrosen Dämpfe mehr entwickeln, wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale (im Abzuge) auf dem Wasserbade bis auf etwa 1/6 ihres Volumens eingedampft und — zur Erzeugung kleiner Krystalle — rasch abgekühlt. Die auskrystallisierende Oxalsäure wird abgesaugt, zwischen Filtrierpapier scharf abgepresst, aus einer geringen Menge siedendem Wasser 1—2mal umkrystallisiert und nach dem Absaugen von den Mutterlaugen lufttrocken gemacht, indem man sie auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier in dünner Schicht ausbreitet und bei Zimmertemperatur an der Luft liegen lässt. Die verschiedenen Mutterlaugen werden vereinigt und abermals eingedampft, bis beim Abkühlen (einer Probe) eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt, die ebenfalls durch Umkrystallisieren wie die Hauptmenge gereinigt wird. Die Ausbeute kann bis 55 g betragen; gewöhnlich wird weniger erzielt.

Die so dargestellte Säure muss sich bei der Prüfung auf Salpetersäure als frei davon erweisen.

Da sie völlig rein, besonders frei von Asche ist, kann sie zweckmässig in der Massanalyse (Acidimetrie und Oxydimetrie) benutzt werden, während die käufliche, technische Oxalsäure, welche stets Kali enthält, zur massanalytischen Verwendung erst einer besonderen Reinigung bedarf.

Eigenschaften:

Krystallisiert aus Wasser in farblosen, monoklinen Prismen, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 100° oder beim Stehen über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 101,5°, die wasserfreie, welche aus 2½ Teilen heissem Eisessig als Krystallpulver erhalten werden kann, bei 189,5°. Die entwässerte Säure sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure (oder weiter in Kohlenoxyd und Wasser).

Digitized by Google

100 Teile Wasser lösen bei 20° 8,78 Teile wasserfreier Oxalsäure, 100 Teile absoluter Alkohol bei 15° 23,73 Teile, 100 Teile Aether 1,27 Teile Oxalsäure. Giftig. Das Calciumsalz ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich in verdünnter Salzsäure.

19. Oxalsäurediäthylester: $C_6H_{10}O_4 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$,

Oxaläther, *Aethandisäurediäthylester*,

und **Oxamid:** $C_2H_4N_2O_2 = \begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}$,

Aethandiamid.

Litteratur: Dumas, Ann. (1834) **10**,288; Chancel, Ann. (1851) **79**,92; Löwig, Jahresb. f. 1861,598; C. Lea, Jahresb. f. 1865,476; (Wöhler-) Fittig, Grundriss d. organ. Chem., 11. Aufl. (1886), 253.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Oxalsäure)}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}} + \underset{\text{(Aethylalkohol)}}{\begin{matrix} HOC_2H_5 \\ HOC_2H_5 \end{matrix}} = \underset{\text{(Oxalsäurediäthylester)}}{\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}} + 2H_2O.$$

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} HNH_2 \\ HNH_2 \end{matrix} = \underset{\text{(Oxamid)}}{\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix}} + 2C_2H_5OH.$$

Darstellung:

100 g entwässerte Oxalsäure,
2 × 67 g absoluter Alkohol.

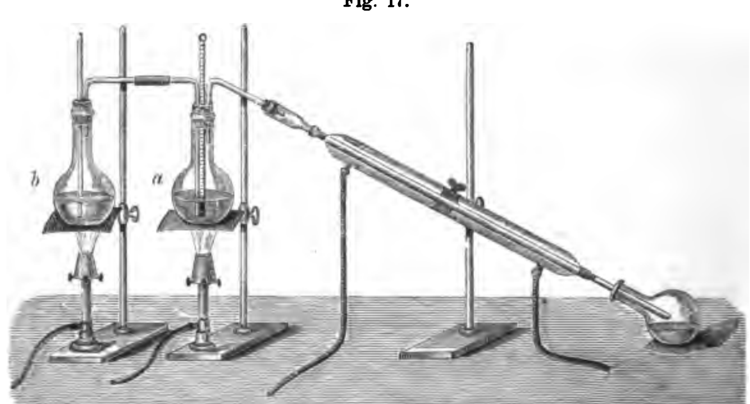
In einem Rundkolben *a* (Fig. 17) von etwa 300 ccm Inhalt, welcher mit einem absteigenden Liebigschen Kühler und einer Vorlage in Verbindung steht, erhitzt man ein Gemisch von 100 g bei 100° entwässerter Oxalsäure und 67 g absolutem Alkohol auf dem Drahtnetz oder besser im Oelbade langsam auf 100° und leitet dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130° den Dampf von

Digitized by Google

noch 67 g absolutem Alkohol aus dem Rundkölbchen *b* in nicht zu schnellem, jedoch ununterbrochenem Strome auf den Boden des Kolbens *a*.

Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus Alkohol und Wasser neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Oxal-

Fig. 17.



säurediäthylester und kann zur Darstellung von Oxamid, $NH_2CO.CONH_2$, verwendet werden, welches sich auf Zusatz von wässerigem Ammoniak sogleich als weisses Krystallpulver abscheidet. Durchschnittlich werden so 7 g Oxamid erhalten.

Der bräunlich gefärbte Inhalt des Kolbens *a* wird destilliert und der über 170° siedende Anteil gesondert aufgefangen. Derselbe liefert bei wiederholter Rektifikation reinen Oxalester. — 100 g entwässerte Oxalsäure geben etwa 110 g Oxalester.

Eigenschaften:

Der Oxalester bildet eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Siedepunkt 186°, spez. Gew. 1,08563 bei 15°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether. Mit Wasser nicht mischbar; wird davon langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Kochen in Oxalsäure und Aethylalkohol zerlegt. Giebt mit wässerigem

Digitized by Google

Ammoniak Oxamid und Alkohol, mit trockenem Ammoniakgas Oxamidsäureäthylester, $NH_2CO.COOC_2H_5$ (Oxamäthan).

Das Oxamid ist ein erst in 2700 Teilen Wasser von 7,3° lösliches Krystallpulver. Beim Erhitzen sublimiert es zum Teil unzersetzt, ein anderer Teil zerfällt in (giftiges!) Cyan und Wasser. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht es als oxamidsaures Ammon, $NH_2CO.COONH_4$, in Lösung.

20. Allylalkohol: $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2OH$,

1,3-Propenol.

Litteratur: Tollens, Henninger, Ann. (1870) **156**,184, 142; Münder, Tollens, Ann. (1873) **167**,222; Bigot, Ann. chim. phys. (1891) [6] **22**,464.

Chemischer Vorgang:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\(OH)_2\end{cases} + HOCO.COOH = C_3H_5\begin{cases}O.CO.H\\(OH)_2\end{cases} + H_2O + CO_2.$$

(Glycerin) (Oxalsäure) (Monoameisensäureglycerinester)

$$\begin{array}{l} CH_2O.CO.H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

(Monoformin) (Allylalkohol)

Darstellung:

200 g Glycerin,
50 + 30 + 10 g krystallisierte Oxalsäure,
0,25 g Salmiak.

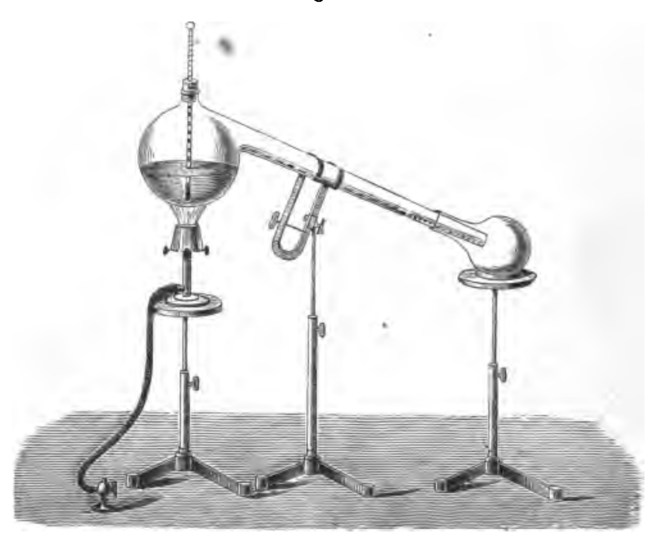
In einer tubulierten Retorte (Fig. 18) von etwa ¾ Liter Inhalt erhitzt man — im Digestorium — ein Gemisch von 200 g käuflichem Glycerin und 50 g käuflicher, gepulverter Oxalsäure. Da letztere fast stets etwas Alkali enthält, welches die Reaktion stört, fügt man der Mischung noch etwa ¼ g Salmiak hinzu, wodurch das Alkali in unschäd-

Digitized by Google

liches Chloralkali übergeführt wird. — Bei starkem Aschengehalt der verwendeten Oxalsäure ist der Salmiakzusatz zu erhöhen.

Aus dem erhitzten Gemisch entwickelt sich zuerst lebhaft Kohlendioxyd, und das durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer hält sich längere Zeit unterhalb 130°. Bei dem dann folgenden langsamen Steigen des Quecksilbers wird die Gasentwickelung schwächer und hört zuweilen (bei etwa 180°) ganz auf. Wenn die


Fig. 18.



Temperatur des Retorteninhaltes auf 195° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage, welche wässerige Ameisensäure enthält. (Durch Kochen mit Bleioxyd oder Bleicarbonat lässt sich dieselbe in schön krystallisierendes Bleiformiat überführen; vergl. S. 64.) Bei 200—210° belebt sich die Gasentwickelung von neuem; im Retortenhalse rinnen farblose, ölige Streifen herunter, und man bemerkt einen stechenden, heftig reizenden Geruch. Man erhitzt nun sehr langsam weiter, so dass das Thermometer längere Zeit auf 220—230° zeigt und

Digitized by Google

erst später auf 240° kommt, worauf man die Destillation unterbricht.

In der Retorte bleibt überschüssig angewandtes Glycerin zurück, das zu neuen Destillationen mit stets verringerten Mengen (erst 30, dann 10 g) Oxalsäure dient, bis sich der jedesmal bleibende Rückstand zu sehr vermindert oder zu stark bräunt und verdickt. Bei der zweiten und den folgenden Destillationen lässt man die Temperatur bis auf 260° steigen.

Die über 195° übergegangenen, gesammelten Destillate sind gelblich gefärbt und enthalten neben Allylalkohol noch Wasser, etwas Ameisensäureallylester, Glycerin und Acroleïn. Durch erneute Destillation (immer im Digestorium) gewinnt man daraus allen Allylalkohol mit wenig Ameisensäure und dem vorhandenen Acroleïn. Man destilliert, bis sich in einer Probe des zuletzt Uebergegangenen mit festem Kaliumcarbonat keine gelbe Oelschicht mehr abscheidet. Dies tritt meistens bei 105° ein. Aus dem stechend riechenden und die Schleimhäute stark reizenden Destillat wird der rohe Alkohol mit festem Kaliumcarbonat ausgesalzen, die obere Oelschicht abgehoben und mit 5—10 Prozent gepulvertem Aetzkali versetzt, mit welchem sie etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen oder kürzere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt wird. Dabei verliert der Alkohol den Geruch nach Acroleïn vollständig und bräunt sich gleichzeitig stark. Falls sich eine dicke, alkalische Flüssigkeit abgeschieden hat, trennt man sie vom Alkohol, destilliert diesen im Oelbade vorsichtig ab, bis die Temperatur des Bades auf 130° gestiegen ist, und entwässert ihn noch einmal mit geglühter Pottasche. Unterwirft man ihn jetzt der Destillation, so geht die Hauptmenge von 92—94° über; doch steigt das Thermometer allmählich auf 100°, da das Aetzkali nicht im stande ist, alles Wasser an sich zu ziehen.

Um dieses Wasser zu entfernen, bringt man den so gereinigten Allylalkohol noch mit wasserfreiem Baryt zusammen; dieser verwandelt sich in ein weisses Pulver, und der nach

Digitized by Google

einigen Tagen abdestillierte Alkohol geht jetzt bei der Rektifikation innerhalb einiger Grade zwischen 91—96° über. —

90 g Oxalsäure, die in 3 Portionen zu 50, 30 und 10 g dem jedesmal bleibenden Glycerin hinzugesetzt werden, geben etwa 18,5 g über Kaliumcarbonat getrockneten Allylalkohol, bezw. 13,3 g nach der Behandlung mit Baryt.

Eigenschaften:

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 96,6°. Spez. Gew. 0,8573 bei 15°. Stark hygroskopisch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Addiert Brom; wird daher Brom, in Kaliumbromidlösung gelöst, zu einer verdünnten, wässerigen Allylalkohollösung hinzugetropft, so wird die Bromlösung so lange entfärbt, bis der Allylalkohol vollständig in sein Dibromid, $CH_2Br.CHBr.CH_2OH$, übergeführt ist. Eine Oxydation (zu Acroleïn) findet unter diesen Umständen nicht statt.

21. Ameisensäure: $CH_2O_2 = H.COOH$,

Methansäure.

Litteratur: Berthelot, Ann. chim. phys. (1856) [3] **46**,477; Lorin, Jahresb. f. 1865, 297, f. 1870, 644, f. 1873, 526, 540, f. 1875, 504, f. 1876, 515, f. 1881, 665, f. 1882, 820.

Chemischer Vorgang:

$$\begin{array}{l} CH_2O\boxed{H \quad HO}CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{(Glycerin)} \end{array} + \begin{array}{l} \\ \\ H\boxed{OCO} \\ \\ \\ \text{(Oxalsäure)} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2O.CO.H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{(Monoformin)} \end{array} + H_2O + CO_2.$$

$$\begin{array}{l} CH_2O.CO.H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{c} HO.CO.H. \\ \text{(Ameisensäure)} \end{array}$$

Digitized by Google

Der zuerst entstehende Monoameisensäureester [1]) des Glycerins wird beim Zugeben neuer Mengen von Oxalsäure zu Glycerin und Ameisensäure verseift, entweder durch das Krystallwasser der Oxalsäure oder — bei Anwendung entwässerter Oxalsäure — durch Wasser, welches von einem teilweisen Zerfall derselben herrührt. — Das zurückgebildete Glycerin wirkt auf die neu hinzugesetzte Menge Oxalsäure, und so wiederholt sich kontinuierlich die Reaktionsfolge.

Darstellung:

50 g entwässertes Glycerin,
5 × 50 g krystallisierte Oxalsäure.

In einer tubulierten, etwa 1/4 Liter fassenden Retorte, die mit absteigendem Liebigschen Kühler und Vorlage verbunden ist, erhitzt man im Wasser- oder Kochsalzbade 50 g käufliche krystallisierte Oxalsäure mit 50 g entwässertem Glycerin [2]), während ein luftdicht durch den Tubulusstopfen geführtes Thermometer in das Gemisch taucht. Bei 75° beginnt die Reaktion, bei 90° ist sie in vollem Gange. Es entweicht Kohlendioxyd, und eine kleine Menge stark verdünnter Ameisensäure destilliert über. Lässt die Gasentwickelung in dem erhitzten Retorteninhalt nach, so hebt man ihn aus dem Bade, lässt ihn auf etwa 45° erkalten, setzt abermals 50 g Oxalsäure hinzu und erhitzt im Kochsalzbade wie zuvor. Die jetzt in grösserer Menge übergehende Ameisensäure fängt man in einer anderen Vorlage auf. Nach dem nächsten Zusatz von Oxalsäure ist die überdestillierende Ameisensäure noch konzentrierter und erreicht schliesslich den konstanten Gehalt von etwa 55 Prozent, was durch Titration festzustellen ist. Man trage im ganzen mindestens 5 × 50 g Oxalsäure

[1]) Nach v. Romburgh entsteht nicht Mono- sondern Diformin als Zwischenprodukt.

[2]) Das Entwässern des Glycerins geschieht, indem man es in einer Porzellanschale auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer auf 175—180° gestiegen ist.

Digitized by Google

in dieselbe Menge Glycerin ein. — Verwendet man statt der krystallisierten die entwässerte Oxalsäure (je 40 g), so erhält man schliesslich als Destillat eine etwa 90prozentige Säure.

Zur Abscheidung der im Destillationsrückstand als Ameisensäureglycerinester (Formin) enthaltenen Ameisensäure wird der Retorteninhalt in eine grössere Retorte übergeführt, mit ungefähr ½ Liter Wasser verdünnt und so lange unter Ersetzung des verdampfenden Wassers destilliert, bis das wasserklare Destillat nur schwach sauer reagiert. Durch Titration ermittele man, um die Gesamtausbeute feststellen zu können, den Prozentgehalt der so erhaltenen, sehr verdünnten Ameisensäure. Sie nach dem unten beschriebenen Verfahren in wasserfreie Säure überzuführen, ist nicht lohnend. Dagegen kann man sie zur Darstellung des Bleisalzes benutzen, indem man sie in der Hitze mit überschüssigem Bleicarbonat neutralisiert und die heiss filtrierte Lösung eindampft. Beim Erkalten der genügend konzentrierten Lösung erhält man Bleiformiat in weissen, langen Nadeln. Der Anfänger verwende das selbst dargestellte Präparat zur Ausführung einer quantitativen Bleibestimmung. (Langsames Abrauchen einer Probe des Bleisalzes mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Porzellantiegel.)

Wasserfreie Ameisensäure. Will man die erhaltene Ameisensäure (fast) wasserfrei machen, so wird sie zunächst durch wiederholte Fraktionierung, bei der man die zuerst übergehende schwächere Säure beseitigt, konzentriert, bis man eine bei etwa 107° (unter 760 mm) siedende Säure erhält, welche ungefähr 77prozentig ist. In dieser Säure löst man dann etwas mehr entwässerter Oxalsäure unter Erwärmen auf, als nötig ist, um alles Wasser der Ameisensäurelösung als Krystallwasser an die Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) zu binden. Beim Erkalten im verkorkten Kolben krystallisiert die wasserhaltige Oxalsäure aus; die als Mutterlauge hinterbleibende Ameisensäure wird abgegossen und durch Destillation fast wasserfrei erhalten.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 101°, spez. Gew. 1,2256 bei 15°. Erstarrt unter 0° zu farblosen Krystallen, welche bei + 8,6° schmelzen. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Der Dampf der wasserfreien Säure ist brennbar. Sie ätzt die Haut sehr stark unter Blasenbildung.

Zerfällt beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser. Reduziert Silbernitratlösung in der Wärme unter Abscheidung eines grauen, pulverigen Silberniederschlages.

Kocht man eine wässerige Lösung von Mercurichlorid (Sublimat) unter Zusatz von Ameisensäure, so scheidet sich schwerlösliches Mercurochlorid (Calomel) als weisser Niederschlag ab.

22. **Chloroform:** $CHCl_3$,

Trichlormethan.

Litteratur: Liebig, Pogg. Ann. (1831) **23**,444; Soubeiran, Ann. chim. phys. (1831) [2] **48**,131; Belohoubek, Ann. (1873) **165**,349; Goldberg, J. pr. Ch., N. F. (1881) **24**,114; Techn. Jahresb. f. 1886, 427.

Chemischer Vorgang:

Zur Erklärung der Chloroformbildung kann man annehmen, dass der Chlorkalk, $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{<OCl}{<Cl}$, wie seine Komponenten, Chlor und Kalk, wirkt und der Prozess folgende Phasen durchläuft:

$$\underset{\text{(Alkohol)}}{CH_3.CH_2OH} + Cl_2 = \underset{\text{(Acetaldehyd)}}{CH_3.CHO} + 2HCl.$$

$$CH_3.CHO + 3Cl_2 = \underset{\text{(Chloral)}}{CCl_3.CHO} + 3HCl.$$

$$CCl_3.CHO + HOca\,^{1)} = \underset{\text{(Chloroform)}}{CHCl_3} + \underset{\text{(Calciumformiat)}}{HCOOca}.$$

[1]) Mit den klein geschriebenen Symbolen der Elemente bezeichnet man oft die Aequivalentgewichte derselben, also ca = ½ Ca, zn = ½ Zn.

Digitized by Google

Darstellung:

30 g Alkohol,
550 g Chlorkalk,
1100 ccm Wasser.

In einen etwa 3 Liter fassenden Rundkolben bringt man 550 g Chlorkalk, 1100 ccm Wasser und 30 g Alkohol (spez. Gew. 0,815), schüttelt das breiige Gemisch gut durcheinander, verbindet den Kolben mit einem langen absteigenden Liebigschen Kühler und leitet die Reaktion durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Drahtnetze ein. Sobald die Einwirkung (bei etwa 80°) beginnt, entfernt man die Flamme. Ohne weitere Wärmezufuhr destilliert alles Chloroform in die Vorlage über. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer unteren von Chloroform und einer oberen wässerigen, in welcher etwas Alkohol und Chloroform gelöst ist. Zur Abscheidung des gelösten Chloroforms wird das ganze Destillat in einem Scheidetrichter mit Wasser verdünnt, darauf mit sehr verdünnter Sodalösung und schliesslich wiederholt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser gewaschen. Das vom Wasser möglichst gut abgelassene Chloroform (etwa 20 g) wird mit entwässertem Calciumchlorid 24 Stunden lang getrocknet und schliesslich aus dem Wasserbade rektifiziert (S. 9, Anm.).

Eigenschaften:

Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit von süsslichem Geschmack. Siedepunkt 61°, spez. Gew. 1,526 bei 0°. In Wasser sehr wenig löslich. Löst Jod (mit Purpurfarbe), Fette, Kautschuk und viele andere organische Substanzen. Anästhetikum. Liefert mit alkoholischer Kalilauge Kaliumchlorid und Kaliumformiat. Reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung (S. 80), indem es zunächst in ameisensaures Alkali übergeführt wird. Isonitrilreaktion mit primären Aminen vergl. bei Anilin (S. 96).

Prüfung des selbst dargestellten oder des käuflichen Chloroforms *auf Verunreinigungen* [1]):

[1]) Nach Krauch, Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. II. Aufl. Berlin 1891.


Digitized by Google

Säure: Mit zwei Raumteilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röten und keine Trübung hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine verdünnte (1 : 40) Silbernitratlösung geschichtet wird.

Chlor: Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf keine Bläuung eintreten.

Fremde Chlorverbindungen: 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm reiner Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure ausgespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Säure nicht färben.

23. Orthoameisensäuretriäthylester:

$$C_7H_{16}O_3 = CH \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5, \\ OC_2H_5 \end{cases}$$

Methenyltriäthyläther.

Litteratur: Williamson, Kay, Ann. (1854) **92**,346; Basset, Chem. News (1863) **7**,158; Wichelhaus, Ladenburg, Ann. (1869) **152**,164; Deutsch, Ber. (1879) **12**,116; Bredt in Erdmann, Organische Präparate (Enke, Stuttgart 1894), 290.

Chemischer Vorgang:

$$CHCl_3 + 3C_2H_5OH + 3Na = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl + 3H.$$

(Chloroform) (Alkohol) (Orthoameisensäureester)

Darstellung:

100 g Chloroform,
117 g absoluter Alkohol,
58,5 g Natrium,
350 ccm wasserfreier Aether.

Zu einem mit etwa 350 ccm wasserfreiem Aether (vergl. S. 20) verdünnten Gemisch von 100 g völlig entwässertem Chloroform und 117 g absolutem Alkohol, das sich in einem trockenen, mit langem Rückflusskühler (am besten Kugelkühler nach Allihn) verbundenen Rundkolben von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt befindet, giebt man allmählich und in kleinen Portionen

Digitized by Google

58,5 g zwischen Filtrierpapier gut abgepresstes, in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium. Der Kolben ist während der ganzen Dauer der Operation von zerstossenem Eis bis an den Hals hinauf umgeben. Besonders anfangs ist die Reaktion, welche unter Wasserstoffentwickelung verläuft, äusserst heftig. Die anfänglich wasserklare Flüssigkeit trübt sich bald milchig unter Abscheidung weisser Flocken von Kochsalz. Der Kolbeninhalt wird zusehends breiiger und bräunt sich ziemlich stark. Nachdem man alles Natrium eingetragen hat und bei 0° keine Einwirkung mehr stattfindet, erwärmt man noch gelinde einige Zeit im Wasserbade (wobei man auf den Kühler ein Calciumchloridrohr setzt), bis keine Gasentwickelung mehr bemerkbar und alles Natrium in Natriumchlorid umgewandelt ist. Der erkaltete Brei wird dann in Wasser gegossen, wobei sich der Orthoameisensäureester mit dem Aether als rotbraune Schicht abscheidet. Dieselbe wird abgehoben, im Scheidetrichter mehrere Male mit wenig Wasser gewaschen, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und über entwässertem Calciumchlorid über Nacht getrocknet.

Aus der von dem Trockenmittel abgegossenen oder abfiltrierten Flüssigkeit wird der Aether durch Abdestillieren im Baumannschen Sicherheitswasserbade (S. 18) entfernt und der Rückstand fraktioniert. Der bei 140—150° übergehende Anteil liefert bei nochmaliger Fraktionierung den reinen Orthoameisensäureester. — Die Ausbeute beträgt 25 g Ester, d. h. etwa 20 Prozent der theoretischen. Wichtig für die Darstellung des Esters ist dabei der Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 145—146°. Spez. Gew. 0,8964. In Wasser sehr wenig löslich.

24. Palmitinsäure: $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3(CH_2)_{14}COOH$.

Hexadecansäure.

Litteratur: Sthamer, Ann. (1842) **43**,339; Krafft, Ber. (1888) **21**,2265; Hell, Jordanoff, Ber. (1891) **24**,938.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

$$\begin{array}{l} CH_2.OCO.C_{15}H_{31} \\ | \\ CH.OCO.C_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2.OCO.C_{15}H_{31} \end{array} + 3KOH = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + 3C_{15}H_{31}.COOK.$$

(Tripalmitinsäure-glycerylester) (Glycerin) (Palmitinsaures Kalium)

$$C_{15}H_{31}.COOK + HCl = C_{15}H_{31}.COOH + KCl.$$

(Palmitinsäure)

Darstellung:

90 g japanischer Pflanzentalg [1]),
30 g Kaliumhydroxyd,
30 ccm Wasser.

90 g japanischer Pflanzentalg werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade geschmolzen (Schmelzpunkt zwischen 51 und 56°) und unter kräftigem Umrühren mit einer heissen Lösung von 30 g Aetzkali in 30 g Wasser vermischt. Die Verseifung erfolgt sehr schnell. Man erwärmt noch ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, wobei man den Inhalt der Schale tüchtig durcheinander rührt und etwaige grosse Brocken darin mit einem Pistill zerdrückt. Das Reaktionsprodukt wird nun in etwa 350 ccm siedendem Wasser gelöst, filtriert und noch heiss mit etwa 150 ccm warmer, verdünnter (25prozentiger) Salzsäure versetzt. Die sich ausscheidende Palmitinsäure schmilzt und schwimmt auf der warmen, wässerigen Glycerin- und Salzlösung als bräunlichgelbe Oelschicht. Beim Erkalten erstarrt dieselbe, wird von der wässerigen Lösung (siehe unten) getrennt und zur Reinigung nochmals in heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt

---

[1]) Der japanische Pflanzentalg ist ein aus den Früchten einiger Sumacharten ausgepresstes Fett, welches der Hauptmasse nach aus dem Glycerid der Palmitinsäure besteht, daneben noch freie Palmitinsäure u. a. enthält. Im Handel wird er vielfach Japanwachs (Cera japonica) genannt, eine wissenschaftlich nicht gerechtfertigte Bezeichnung, insofern man chemisch unter „Wachsarten" die Ester höherer Fettsäuren mit höheren einwertigen Alkoholen versteht.

Digitized by Google

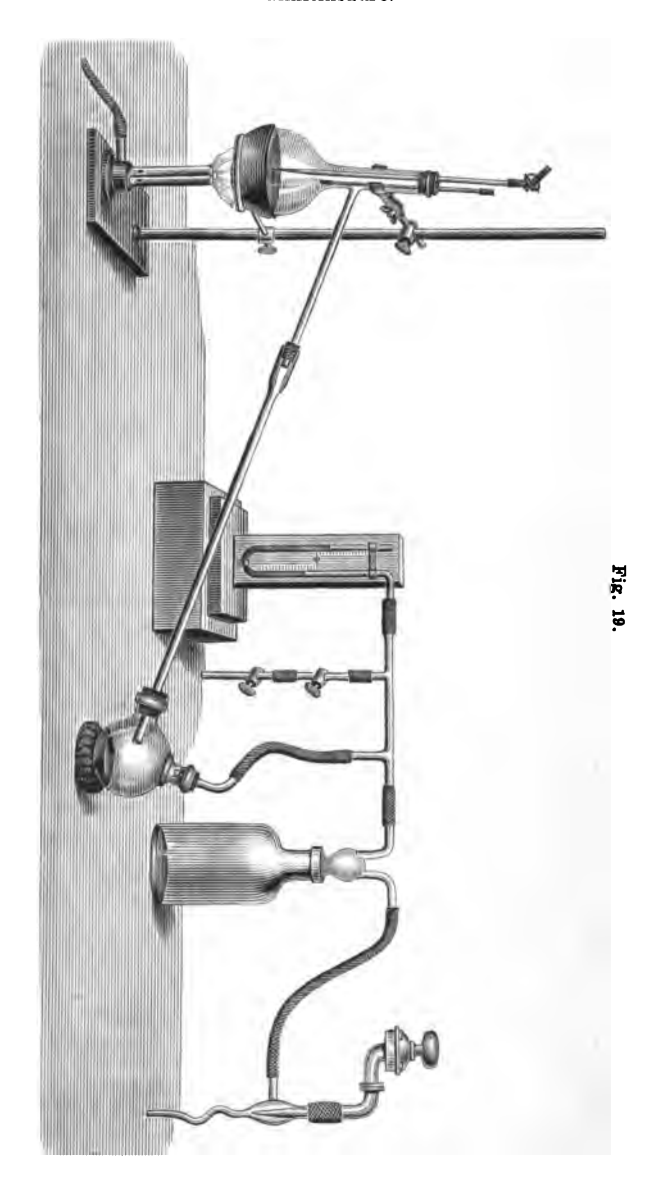


Fig. 19.

ist, umgeschmolzen. Die wieder erstarrte Palmitinsäureschicht wird abgehoben, mit Wasser abgespült und aus der etwa 3fachen Menge ihres Gewichtes an 70—75prozentigem Wein-

Digitized by Google

geist umkrystallisiert. Der bei etwa 10° ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, abgepresst, geschmolzen und in einen etwa ½ Liter fassenden Fraktionierkolben gefüllt, dessen Abflussrohr möglichst nahe der Kugel sitzt und der in einer halbkugeligen, eisernen Schale tief in Sand oder Eisenfeile eingebettet ist (tiefer als in der vorstehenden Figur dargestellt). Der Kolben ist mit einem dünnwandigen, weiten Kühlrohr und einer doppelt tubulierten Vorlage luftdicht verbunden, welche an einen Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck (Krafft, Ber. [1889], **22**, 820) angeschlossen sind. Für die Vorlage kann man Kautschukstopfen, für den Fraktionierkolben muss man Korkstopfen verwenden. Vor der Füllung ist der Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. In diesem Apparate ist die rohe Palmitinsäure unter vermindertem Druck ein- bis zweimal zu fraktionieren[1]), wobei man während der Destillation durch ein zu einer ganz feinen Kapillare ausgezogenes, oben mit einem Schlauch und Quetschhahn versehenes Rohr Luft durch die Flüssigkeit treten lässt, um ein regelmässiges Sieden herbeizuführen. Das beim Erstarren schneeweisse Destillat ist reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62°.

Einen Anhalt für die Temperatur, bei welcher man unter verschiedenem Druck das Destillat als reine Palmitinsäure auffangen kann, liefern folgende Angaben. Palmitinsäure siedet

bei	215°	unter	15	mm	Druck	unzersetzt,
„	223°	„	18	„	„	
„	271,5°	„	100	„	„	
bei etwa	350°	„	700	„	„	zum Teil zersetzt.

Das Glycerin wird in der ersten, überschüssige Salzsäure und Kaliumchlorid enthaltenden, wässerigen Mutterlauge in folgender Art nachgewiesen: Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, darauf mit

[1]) Man wendet dabei zweckmässig sogen. Zinckesche Thermometer an, deren Skala erst von 100° oder 200° an beginnt.

Digitized by Google

wasserfreiem Alkohol angerührt und dieser abgesaugt und wieder möglichst weit eingedampft. Der bräunliche Rückstand enthält das Glycerin neben geringen Mengen von Kaliumchlorid und anderen Substanzen. Er wird nochmals mit absolutem Alkohol aufgenommen, filtriert und durch Abdampfen vom Alkohol befreit. Die hinterbleibende, dicke Flüssigkeit wird in einem Porzellantiegel entwässert, indem sie mit eingesenktem Thermometer auf 170° erhitzt wird. Dann wird ein Teil davon in einem Reagensglase mit ungefähr der doppelten Menge Kaliumbisulfat erhitzt, wobei sich stechend riechende, die Augen heftig reizende Dämpfe von Acroleïn entwickeln. (Abzug!)

Eigenschaften:

Palmitinsäure krystallisiert in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. 100 Teile absoluter Alkohol lösen 9,32 Teile Säure bei 19,5°. Schmelz- und Siedepunkt siehe oben.

Die Alkalisalze der Palmitinsäure sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; in einer nicht zu grossen Menge siedenden Wassers lösen sie sich klar auf, gestehen aber beim Erkalten zu einer trüben, zähen Masse (Seifenleim). Mit viel heissem Wasser liefern sie keine klare Lösung, sondern eine trübe, beim Schütteln stark schäumende Flüssigkeit. Das gleiche Verhalten zeigen alle höheren Fettsäuren in ihren Alkalisalzen.

Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch Baryum- oder Magnesiumchloridlösung gefällt. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Palmitinsäure mit Ammoniak und darauf mit alkoholischer Silbernitratlösung, so bleibt die Mischung anfangs klar, scheidet aber auf allmählichen Wasserzusatz das Silbersalz, $C_{15}H_{31}COOAg$, als stark glänzenden, krystallinischen Niederschlag aus.

25. Acetaldehyd: $C_2H_4O = CH_3.CHO$,

Aethanal.

Litteratur: Rogers, J. pr. Ch. (1847) **40**,240; Städeler, J. pr. Ch. (1859) **76**,54.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

$$3CH_3.CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = 3CH_3.CHO$$

(Alkohol) (Acetaldehyd)

$$+ Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

$$CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2}.$$

(Aldehydammoniak)

$$CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2} + H_2SO_4 = CH_3.CHO + (NH_4)HSO_4.$$

Darstellung:

210 g Kaliumbichromat,
280 g konzentrierte Schwefelsäure,
615 ccm Wasser,
210 g Alkohol.

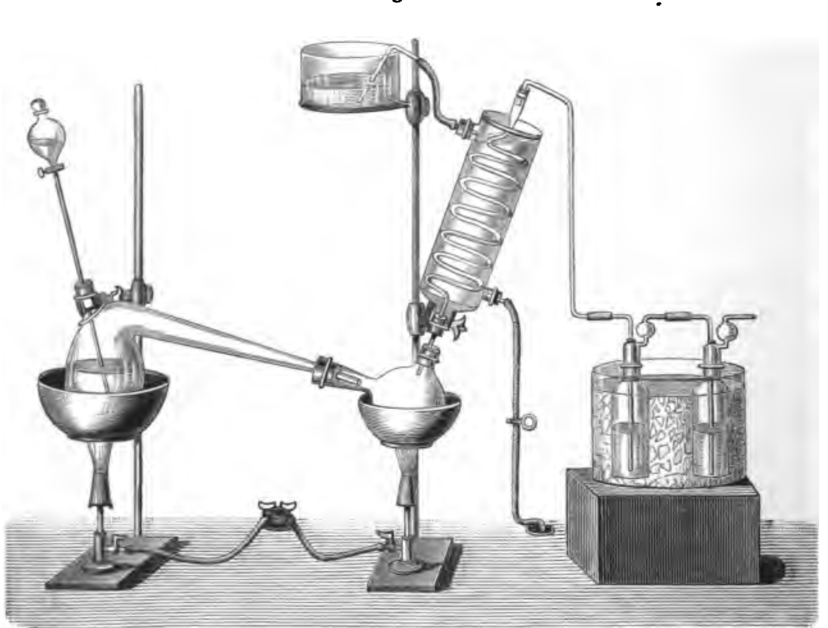
In 615 ccm Wasser, welche sich in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt befinden, giesst man allmählich und unter Umschwenken 280 g rohe, konzentrierte Schwefelsäure, setzt sodann 210 g Alkohol gleichfalls unter Umschwenken hinzu und lässt die Mischung unter dem Strahle der Wasserleitung vollständig erkalten. Mittlerweile zerschlägt man 210 g Kaliumbichromat in erbsengrosse Stücke, bringt sie in eine etwa 3 Liter fassende, tubulierte Retorte (Fig. 20) und umgiebt dieselbe mit einer Kältemischung aus zerstossenem Eis und Kochsalz (etwa 3 : 1). Zu dem Bichromat lässt man nun aus einem Hahntrichter das kalte Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in kleinen Anteilen allmählich hinzufliessen, so dass starke Erwärmung und Sieden vermieden werden. Wenn alles hinzugegeben ist, kühlt man noch einige Zeit und entfernt dann das Kältegemisch, worauf der Retorteninhalt alsbald ins Sieden gerät. Lässt dasselbe nach, so erhitzt man anfangs gelinde, später die Wärmezufuhr steigernd. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei grün, und es destilliert ein Gemenge von Aldehyd, Alkohol, Acetal, Essigester und Wasser in die mit der Retorte luftdicht verbundene, tubulierte Vorlage

Digitized by Google

über; letztere wird während der ganzen Operation in einem etwa 50° warmen Wasserbade erhitzt. Die aus der Vorlage entweichenden Dämpfe passieren einen nach aufwärts gerichteten Schlangen- oder Kugelkühler, dessen Kühlwasser stets eine Temperatur von ungefähr 30° hat.

Während Alkohol- und Wasserdämpfe, Acetal und Essigester in dem Kühlrohr kondensiert werden und in die tubulierte

Fig. 20.



Vorlage zurückfliessen, gelangen die Aldehyddämpfe in zwei mit dem Kühlrohr luftdicht verbundene Cylinder, die beide in einer Mischung von Kochsalz und Eis stehen und etwa zur Hälfte mit trockenem, durch Calciumchlorid und Natrium entwässertem Aether (S. 20) angefüllt sind.

Von Aether wird der Aldehyd leicht aufgenommen.

Leitet man nun bei guter Kühlung in die ätherische Lösung des Aldehyds durch Natronkalk getrocknetes Ammoniak-

Digitized by Google

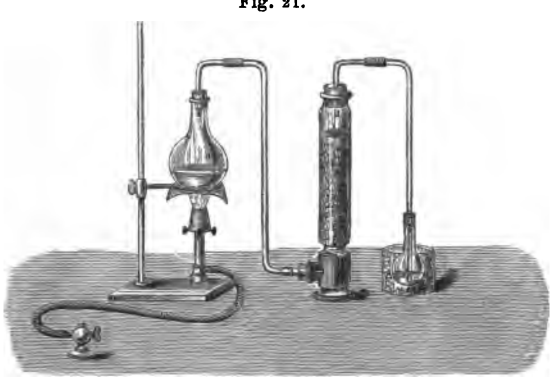
gas [1]), wobei ein weites Einleitungsrohr anzuwenden ist, so wird die ganze Menge des gebildeten Aldehyds in farblosen, blätterigen Krystallen als Aldehydammoniak abgeschieden. Nach zwölfstündigem Stehen trennt man die Krystallmasse von der Mutterlauge durch starkes Absaugen und Auswaschen mit trockenem Aether und lässt sie an der Luft auf Filtrierpapier trocknen. Auch die ätherischen Mutterlaugen liefern beim Verdunsten des Lösungsmittels noch eine gewisse Menge des nahezu farblosen, schön krystallisierten Produktes. — Nach Städeler liefern 100 g Alkohol etwa 40 g Aldehydammoniak; gewöhnlich jedoch fällt der Ertrag an Aldehydammoniak niedriger aus.

Die so dargestellte Aldehydammoniakverbindung dient zur Abscheidung des reinen Aldehyds. In ihrem gleichen

---

[1]) Ammoniakgas entwickelt man zweckmässig, indem man konzentrierte, wässerige Ammoniaklösung (25—30prozentig) in einem Rundkolben auf dem Drahtnetz gelinde erwärmt und durch einen mit Natron-

Fig. 21.



kalk oder frisch gebranntem Aetzkalk beschickten Trockenturm leitet (Fig. 21). Auch kann man Ammoniakgas in eisernen Retorten, z. B. der Klobukowschen Sicherheitsretorte (Fres. [1888] **27**,467), herstellen aus 4 Teilen Salmiak, 5 Teilen gebranntem Kalk, welcher vor dem Mischen mit dem Salmiak gelöscht wird, und so viel Wasser, dass die Masse anfängt, breiig zu werden. Braucht man sehr grosse Mengen des Gases, so kann man es sehr bequem einer Ammoniakbombe, welche verflüssigtes Ammoniak enthält, entnehmen. Unerfahrene Anfänger sollte man jedoch nie an Bomben mit verflüssigten Gasen hantieren lassen.

Digitized by Google

Gewicht Wasser gelöst, wird sie bei der Destillation mit kalter, verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Teil $CH_3.CH<{OH \atop NH_2}$ kommen 1½ Teile rohe H_2SO_4 und 2 Teile H_2O) im Wasserbade zersetzt. Der frei gemachte Aldehyd wird in einem Schlangenkühler kondensiert, sammelt sich in der gut gekühlten Vorlage an und wird durch nochmalige Destillation über gekörntem Calciumchlorid entwässert.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit, riecht gewürzhaft und erstickend. Das Einatmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf und reizt die Schleimhäute. Siedepunkt 21°. Spez. Gew. 0,78826 bei 13°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Das Reduktionsvermögen (1), die Bildung einer Doppelverbindung mit Natriumbisulfit (2), die Verharzung durch Alkalien (3) und die Polymerisierbarkeit (4) sind Aldehydreaktionen, die in folgender Weise auszuführen sind:

1. In einem durch Auskochen mit Alkohol und mit verdünnter Natronlauge von jeder Spur etwaigen Fettes befreiten, mit Wasser ausgespülten Reagensglase versetzt man einige Kubikcentimeter verdünnte Silbernitratlösung tropfenweise mit nur so viel Ammoniakwasser, dass der anfänglich entstehende Niederschlag eben wieder gelöst wird und fügt einige Tropfen Aldehyd hinzu. Beim Stehen in der Kälte oder bei gelindem Anwärmen (ohne Schütteln) scheidet sich metallisches Silber als glänzender Spiegel an der Glaswandung ab.

2. Etwa 1 ccm Aldehyd wird mit dem fünffachen Volumen kalter, konzentrierter Natriumbisulfitlösung versetzt. Beim Durchschütteln und eventuellen Abkühlen scheidet sich ein Additionsprodukt von der Formel

$$CH_3.CH<{OH \atop SO_3Na} + \tfrac{1}{2} H_2O$$

krystallisiert aus.

3. Eine Mischung von 3—4 ccm Kalilauge mit 1 ccm Aldehyd färbt sich beim Erwärmen gelb und scheidet ein gelbbraunes, klebriges Harz ab, das beim Erkalten hart wird.

Digitized by Google

4. Zu 1 ccm Aldehyd fügt man mit einem Glasstabe einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Unter heftigem Aufkochen polymerisiert sich der Aldehyd zu Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$, einem bei 10,5° schmelzenden und bei 124° siedenden Körper, dessen Verhalten sich von dem des monomolekularen Aldehyds ganz wesentlich unterscheidet.

26. Brenztraubensäure: $C_3H_4O_3 = CH_3.CO.COOH$, Pyrotraubensäure, *Propanonsäure*.

Litteratur: Erlenmeyer, Böttinger, Ber. (1881) **14**,321; Döbner, Ann. (1887) **242**,269; Seissl, Ann. (1889) **249**,297; Adam, Bull. (1890) [3] **4**,108; Simon, Bull. (1893) [3] **9**,111, 136.

Chemischer Vorgang:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + K_2S_2O_7 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{matrix} + CO_2 + 2\,KHSO_4.$$

(Weinsäure) (Brenztraubensäure)

Darstellung:

60 g Weinsäure,
100 g Kaliumpyrosulfat.

In einem trockenen, kurzhalsigen, etwa ½ Liter fassenden Rundkolben, der mittelst eines weiten Knierohres mit einem absteigenden Kühler und einer Vorlage verbunden ist, unterwirft man ein inniges Gemenge von 60 g fein gepulverter, trockener Weinsäure und 100 g fein zerriebenem Kaliumpyrosulfat der trockenen Destillation entweder aus einem nicht über 220° erhitzten Oelbade oder, minder gut, indem man mit direkter Flamme erst vorsichtig anwärmt und später mit grosser Flamme den Kolben fortwährend rings umspült. Der Apparat ist in einem Digestorium aufgestellt. Die Masse

Digitized by Google

schmilzt alsbald, bläht sich auf und färbt sich tief braun bis schwarz. Unter sehr lebhafter Entwickelung stark riechender Dämpfe destilliert eine rötliche Flüssigkeit (etwa 46 g) in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich im Kühlrohr Oeltropfen in erheblicher Menge nicht mehr zeigen. Als Destillationsrückstand hinterbleiben Kaliumsulfat und kohlige Massen.

Aus dem Destillat scheidet man die Brenztraubensäure sogleich durch fraktionierte Destillation ab, die jedoch nicht zu oft wiederholt werden darf, da die Säure dabei eine geringe Zersetzung (in Brenzweinsäure und Kohlendioxyd) erleidet.

Der zwischen 140—180° übergehende Anteil wird gesondert aufgefangen und abermals destilliert, wobei das zwischen 150—170° Siedende für sich genommen wird; was bei nochmaliger Rektifikation dieser Fraktion zwischen 165—170° übergeht, kann als annähernd reine Brenztraubensäure angesehen werden, die allerdings noch Spuren von Wasser enthält und den Geruch nach Schwefeldioxyd besitzt. — 60 g Weinsäure geben etwa 18 g durch dreimalige Destillation gereinigte Säure.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Krystallisiert in der Kälte, schmilzt dann bei 10,8°. Siedet bei etwa 165°. Spez. Gew. 1,288 bei 18°/18° (S. 52, Anm.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen in einen nicht flüchtigen Sirup über (Polymerisierung?). Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

Zum Nachweis der Brenztraubensäure versetzt man ihre wässerige Lösung mit einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin. Selbst noch bei sehr starker Verdünnung entsteht nach wenigen Augenblicken eine Trübung, und bald ist die Flüssigkeit mit einem voluminösen, krystallinischen Niederschlag erfüllt. Man braucht denselben nur zu filtrieren, aus wenig Alkohol zu krystallisieren und von den ausgeschiedenen, schwach gelb gefärbten Krystallen nach dem Trocknen den

Digitized by Google

Schmelzpunkt (bei 169°) zu nehmen, um sie als Brenztraubensäurephenylhydrazon, $C_6H_5NH.N{=}C{<}^{CH_3}_{COOH}$, zu erkennen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Brenztraubensäure vergl. Ber. (1882) **15**,1527.

27. d-Glucose, wasserfrei: $C_6H_{12}O_6 = CH_2OH(CHOH)_4CHO$, Traubenzucker, Dextrose, *Hexanpentolal.*

Litteratur: Soxhlet, J. pr. Ch., N. F. (1880) **21**,245; Worm Müller, J. pr. Ch., N. F. (1882) **26**,88; J. Otto, J. pr. Ch., N. F. (1882) **26**,91; Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, I (1888), 89.

Chemischer Vorgang:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = CH_2OH(CHOH)_4CHO + CH_2OH(CHOH)_3CO.CH_2OH.$$

(Rohrzucker) (d-Glucose) (d-Fructose)

Darstellung:

500 g Rohrzucker,
1,5 Liter Alkohol (spez. Gew. 0,834 bei 15°),
60 ccm rauchende Salzsäure (1,19).

In einem Wasserbade erwärmt man ein Gemisch von 1,5 Liter Alkohol von 90° Tr. (= 86 Gewichtsprozent bei 15°) und 60 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. = 1,19) auf 45—50° in einem Rundkolben, der auf dem Boden des Wasserbades nicht fest aufsteht, und trägt unter Umschütteln 500 g möglichst reinen und äusserst fein gepulverten Rohrzucker ein. Man hält nun das Gemisch unter öfterem Umschütteln so lange auf der angegebenen Temperatur, bis der Zucker gelöst ist. Nach dem Erkalten der klaren (nötigenfalls filtrierten) Lösung setzt man 0,5 bis 1 g reinen wasserfreien Traubenzucker hinzu, um die Krystallisation anzuregen. Dieselbe erfolgt im Laufe einiger Tage bei Zimmertemperatur und wird durch öfteres Durchschütteln befördert. Der auskrystallisierte, von der Kolbenwandung mit Hilfe eines gebogenen Glasstabes losgelöste Traubenzucker wird abgesaugt und zu-

Digitized by Google

nächst mit Alkohol von 86 Gewichtsprozent, dann mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis die Salzsäure entfernt ist, schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Zu diesem Zwecke löst man den Traubenzucker im Wasserbade in etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser, bringt das doppelte Volumen dieser Lösung an Alkohol von 90 bis 95 (Volumen-)Prozent hinzu und filtriert warm mittelst eines Warmwassertrichters. Beim Erkalten und Umrühren, besonders auf Anregung durch eine Spur eingerührten Traubenzuckers, scheidet sich die d-Glucose als feines Krystallpulver aus, welches man absaugt, mit Alkohol und zuletzt mit etwas Aether auswäscht und auf gut abgewischtem, unglasierten Porzellan an der Luft trocknet. — Die Ausbeute beträgt nach Tollens meist etwa 100 g des umkrystallisierten Produktes.

Eigenschaften:

Farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt 146°. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert die d-Glucose aus wässerigen Lösungen mit 1 Mol. Krystallwasser in Täfelchen. Weniger süss als Rohrzucker. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Optisch rechts drehend, zeigt starke Mehrdrehung. Mit Hefe leicht vergärbar.

Reduziert Fehlingsche Lösung[1]) beim kurzen Aufkochen unter Abscheidung von Cuprooxyd. (Aeusserst empfindliche Reaktion.) Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung (Tollens, Ber. [1882] **15**,$_{1635}$) einen Silberspiegel. Eine wässerige Glucoselösung bräunt sich auf Zusatz von Natronlauge beim Erwärmen. Giebt mit Phenylhydrazin das bei 204° schmelzende Phenylglucosazon, $C_6H_{10}O_4(N{-}NH.C_6H_5)_2$, wenn man in folgender Weise verfährt: 1 g Traubenzucker wird auf dem Wasserbade mit einer klaren Lösung von 2 g Phenylhydrazin

[1]) Herstellung der Fehlingschen Lösung nach Rodewald und Tollens (vergl. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, I, $_{71}$): 34,639 g reiner Kupfervitriol wird in Wasser zu 500 ccm gelöst. Ferner werden 173 g Seignettesalz ($C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$) mit 60 g Natriumhydroxyd zu 500 ccm gelöst. Die Kupfer- und die alkalische Seignettesalzlösung sind getrennt aufzubewahren und erst kurz vor dem Gebrauche zu gleichen Raumteilen zu mischen.


Digitized by Google

und 3 g krystallisiertem Natriumacetat in 20 ccm Wasser erhitzt. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Osazon in feinen, gelben Nadeln ab (E. Fischer).

28. Kaliumcyanat: NCOK,

Cyansaures Kalium.

Litteratur: Bell, Chem. News (1875) **32**,100; Gattermann, Cantzler, Ber. (1890) **23**,1223; H. Erdmann, Ber. (1893) **26**,2442 und Organische Präparate (Stuttgart, 1894), 537.

Chemischer Vorgang:

$$K_4Fe(CN)_6 + 2K_2Cr_2O_7 = 6KOCN + 2Cr_2O_3 + FeO + K_2O.$$

(Kaliumferrocyanid) (Kaliumcyanat)

Darstellung:

100 g entwässertes Kaliumferrocyanid,
75 g geschmolzenes Kaliumbichromat,
400 ccm Alkohol (93%),
50 ccm Methylalkohol.

Käufliches, gröblich zerkleinertes gelbes Blutlaugensalz, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, (etwa 130 g) wird auf grossen, eisernen (Sandbad-)Schalen in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhardschen Gasöfen (Ann. [1879] **198**,330 — Fig. 22) oder in genügender Höhe über Fletcherbrennern so lange gelinde erhitzt, bis die Krystalle, ohne sich zu bräunen, durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Krystalle keinen Kern von unverändertem, gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallschalen ausgebreitet und noch einige Zeit bei gleichmässiger Temperatur getrocknet. Eine Probe des Präparates darf beim Erhitzen im Reagierrohr keine Spur von Wasserbeschlag an den kalten Teilen der Wandung zeigen oder Wasserdampf entweichen lassen.

100 g des so erhaltenen, absolut wasserfreien Kaliumferrocyanids werden mit 75 vorher geschmolzenem, darauf für sich gepulvertem Kaliumbichromat innig verrieben, während

Digitized by Google

beide Salze noch warm sind. Dieses Gemisch wird mit einem Löffel in Portionen von 3—5 g in eine geräumige, eiserne Schale eingetragen, welche über einem Fletcherbrenner so weit erhitzt wird, dass jede Portion des eingetragenen Pulvers, ohne zu schmelzen, zu einer schwarzen Masse verglimmt. Tritt dabei ein Ammoniakgeruch auf, so waren die Materialien nicht genügend getrocknet. Man rührt während des Eintragens

Fig. 22.



mit einem eisernen Spatel um. Das poröse, lockere Reaktionsprodukt kann direkt auf Harnstoff weiter verarbeitet werden. Soll jedoch das Kaliumcyanat daraus rein dargestellt werden, so wird jenes noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 8—10 Minuten unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemische[1]) von 450 ccm 80-(volumen-)prozentigem

[1]) 400 ccm gewöhnlicher Alkohol von 93 Gewichtsprozent werden mit Wasser auf 480 ccm verdünnt und 450 ccm dieses Gemisches mit 50 ccm Methylalkohol versetzt.

Digitized by Google

Alkohol und 50 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eiswasser stehendes Becherglas, in welchem man sie mit einem Glasstabe häufig umrührt, und kühlt auch den schwarzen Extraktionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisierenden, schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sogleich wieder auf die schwarze Masse zurückgiebt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraktion. Dabei entwickelt sich gewöhnlich ein wenig Blausäure, weshalb man das Extrahieren und Filtrieren unter einem gut ziehenden Digestorium vornimmt. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. — Die letzte alkoholische Mutterlauge kann noch zur Darstellung von Harnstoff dienen [1]).

Die Ausbeute hängt ganz ab von der Sorgfalt, mit der man die Ausgangsmaterialien getrocknet hat, und von der Schnelligkeit, mit welcher die Extraktion vorgenommen wird. Bei der Berührung mit dem siedenden Extraktionsmittel wird nämlich ein Teil des Cyanats zersetzt [$KOCN + 2H_2O = K(NH_4)CO_3$] und zwar um so mehr, je länger die heisse Flüssigkeit einwirkt. Die Ausbeute kann nach Erdmann sich bis auf etwa 32,5 g reines, trockenes, nur ganz schwach alkalisch reagierendes Kaliumcyanat belaufen. Da das Salz durch die Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird, ist es in zugeschmolzenen oder gut paraffinierten Glasgefässen aufzubewahren.

Eigenschaften:

Kleine, schneeweisse Blättchen oder Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt in wäs-

[1]) Man fügt zu diesem Zwecke zu der alkoholischen Lösung ohne Verzug eine Lösung von 35 g Ammoniumsulfat in 100 ccm heissem Wasser unter Umschütteln hinzu, destilliert die Alkohole ab, verdampft die rückständige, wässerige Lösung unter Umrühren zur Trockene, pulvert das hinterbleibende Gemisch von Salzen und Harnstoff und extrahiert letzteren mit Alkohol in der Hitze. Die Reinigung des in Lösung gehenden Harnstoffes siehe bei diesem Präparate.

Digitized by Google

seriger Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure in Kohlendioxyd und Ammoniak. Bei Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung von Kaliumcyanat fällt in Wasser sehr wenig lösliches Silbercyanat, $AgCNO$, aus, das sich (im Gegensatz zu Silbercyanid) in verdünnter Salpetersäure löst.

Die Reinheit des selbst dargestellten Kaliumcyanats kontrolliere man durch eine Kaliumbestimmung: Eine Probe (0,2 bis 0,3 g) des Salzes wird mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure langsam abgeraucht und das hinterbleibende Kaliumsulfat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

29. Harnstoff: $CH_4N_2O = CO<^{NH_2}_{NH_2}$,

Carbamid.

Litteratur: Wöhler, Pog. Ann. (1828) **12**,253; Liebig, Ann. (1829) **15**,627, (1842) **41**,286, 289; Clemm, Ann. (1848) **66**,382; Williams, Chem. Soc. (1868) **21**,64; Volhard, Ann. (1890) **259**,377; Erdmann, Organische Präparate (Stuttgart, 1894), 467; Dupré, D.R.-P. 75819.

Chemischer Vorgang:

$$2KOCN + (NH_4)_2SO_4 = 2NH_4OCN + K_2SO_4.$$

(Kaliumcyanat) (Ammoniumcyanat)

$$C \begin{matrix} \equiv N \\ \diagdown ONH_4 \end{matrix} = CO \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

(Ammoniumcyanat) (Harnstoff)

Die Umlagerung kommt vielleicht durch eine Abspaltung und Wiederanlagerung der Elemente des Wassers zu stande.

Darstellung:

a) Zur Darstellung von Harnstoff ist es nicht nötig, von reinem Kaliumcyanat auszugehen. Man kann das schwarze Rohprodukt, welches man durch Oxydation des gelben Blutlaugensalzes nach der vorhergehenden Vorschrift gewonnen hat, und welches neben Kaliumcyanat noch Chromoxyd u. s. w. enthält, direkt verwenden: Der aus 100 g entwässertem Blut-

Digitized by Google

laugensalz erhaltenen schwarzen Fritte wird das Kaliumcyanat durch Zerreiben mit kaltem Wasser entzogen und die filtrierte, wässerige Lösung nach Zusatz einer konzentrierten Lösung von 75 g Ammoniumsulfat unter Umrühren auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei lagert sich das durch Wechselzersetzung entstandene Ammoniumcyanat in Harnstoff um.

Das nach dem Erkalten der eingeengten Lösung auskrystallisierte Kaliumsulfat trennt man von der Mutterlauge, dampft diese auf dem Wasserbade unter Umrühren zur Trockene ein und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol am Rückflusskühler aus. Der Harnstoff geht in Lösung und wird durch Abdampfen (bei grösseren Mengen Abdestillieren) des Lösungsmittels auf dem Wasserbade gewonnen. Der hinterbleibende Rückstand wird gereinigt entweder durch Krystallisation aus siedendem absoluten Alkohol unter Zusatz von Blutkohle oder besser durch Krystallisation aus 350—400 ccm Amylalkohol [1]).

Eine Kontrolle der Reinheit bietet der Schmelzpunkt, welcher zwischen 133—134° liegen soll. (Andere Reinigung vergl. Volhard, a. a. O.)

Die eingedampfte äthyl- oder amylalkoholische Mutterlauge nimmt man mit etwas Wasser auf und fällt aus der Lösung durch Zusatz von überschüssiger, starker, reiner Salpetersäure den schwer löslichen, leicht krystallisierenden salpetersauren Harnstoff.

b) *24,5 g Kaliumcyanat,*
20 g Ammoniumsulfat.

Will man das reine Kaliumcyanat (24,5 g) in Harnstoff überführen, so löse man es in kaltem Wasser, füge die äquivalente Menge Ammoniumsulfat (20 g) hinzu, dampfe auf dem Wasserbade zur Trockene und behandele den Rückstand wie vorher (Ausziehen mit Alkohol u. s. w.).

[1]) Arbeiten mit Amylalkohol und ähnlichen stark und widerlich riechenden Stoffen sind nicht in den allgemeinen Arbeitssälen der Laboratorien, sondern in den Digestorien besonderer Räume (sogen. Stinkhallen) oder im Freien vorzunehmen.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Farblose, durchsichtige Prismen oder Blätter. Schmelzpunkt 134°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

Bildet, wie eine einwertige Base, mit Säuren Salze, von denen das salpetersaure und das oxalsaure durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind und zur Abscheidung des Harnstoffes aus konzentrierten Lösungen z. B. stark eingedampftem Harn dienen können.

In stark verdünnter Lösung giebt Harnstoff auf Zusatz von Mercurinitratlösung einen körnigen, weissen Niederschlag von der Formel $2CON_2H_4 + HgNO_3 + 3HgO$.

Durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Alkalilösungen oder Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird der Harnstoff in Kohlendioxyd und Ammoniak übergeführt (normale Verseifung). Salpetrige Säure oder alkalische Natriumhypobromitlösung liefern mit Harnstoff: Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff. Auf der Messung des so entwickelten Stickstoffes beruhen einige Methoden zur quantitativen Harnstoffbestimmung (vergl. z. B. Hüfner, J. pr. Ch., N. F. [1871] 3,1; Lunge, Ber. [1885] 18,2030).

30. Brombenzol: C_6H_5Br.

Litteratur: Couper, Ann. (1857) **104**,225; Fittig, Ann. (1862) **121**,361; Michaelis, Graeff, Ber. (1875) 8,922; Schramm, Ber. (1885) **18**,607.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr.$$

(Benzol) (Brombenzol)

Das zugesetzte Eisen dient als Bromüberträger.

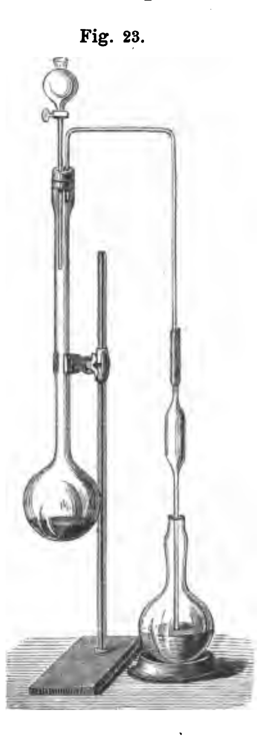
Darstellung:

50 g Benzol,
35 ccm Brom (= 110 g),
1 g Eisenspäne.

Digitized by Google

In einem etwa 300 ccm fassenden Rundkolben, dessen Hals an das untere Ende eines weiten Kühlrohres angeschmolzen ist, bringt man 50 g Benzol und 1 g grobe Eisenspäne und lässt zu dem Gemische aus einem (gut schliessenden) Hahntrichter 35 ccm Brom unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes hinzutropfen. Sehr bald tritt in reichlicher Menge Bromwasserstoffsäure auf, welche mit Brom und etwas unverändertem Benzol aus dem oberen Ende der Kühlröhre entweicht. Man lässt sie nicht verloren gehen, sondern nimmt sie in Wasser auf. Zu diesem Zweck ist in das Kühlrohr ein zweimal rechtwinklig gebogenes Gasentbindungsrohr eingesetzt (Fig. 23), welches in ein Wasser enthaltendes Gefäss führt und etwa 1/2 cm über dem Niveau des Wassers endet. Die Reaktion wird schliesslich durch allmähliches Erhitzen des Gemisches in einem Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure nachgelassen hat, wäscht man das tief rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge; hierbei scheidet sich das gebildete Monobrombenzol, noch gemengt mit etwas (p-)Dibrombenzol und Benzol, als gelblich gefärbtes, zu Boden sinkendes Oel ab.

Fig. 23.



Zu seiner Reinigung wird es mehrmals im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen, dann mit Wasserdampf übergetrieben (Fig. 25). Wenn sich dabei Krystalle von festem Dibrombenzol im Kühler zu zeigen beginnen, fängt man das Destillat in einer zweiten Vorlage auf und destilliert weiter, so lange noch etwas übergeht. Das vom Wasser im Scheidetrichter befreite und mit Calciumchlorid getrocknete Monobrombenzol wird rektifiziert. Nachdem das unveränderte Benzol abdestilliert

Digitized by Google

ist, steigt das Quecksilber schnell auf 145°. Das bis 170° Uebergehende wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Fraktionierung in dem zwischen 150 und 157° siedenden Anteil reines Brombenzol in einer Ausbeute von etwa 70 g.

Geringe Mengen von p-Dibrombenzol bleiben bei der zweimaligen Rektifikation in den Siedekolben zurück. Man giesst diese Rückstände noch warm in ein Porzellanschälchen, wo sie beim Erkalten erstarren, zerreibt sie in der Kälte mit Aether oder Alkohol zur Entfernung des Monobrombenzols und krystallisiert sie aus Alkohol 1—2mal um.

Die verdünnte, wässerige Bromwasserstofflösung, welche man bei der Reaktion erhalten hat, wird fraktioniert. Dabei geht zuerst fast nur Wasser (nebst dem vorhandenen Brom und Benzol) über; dann steigt das Thermometer rasch auf 126°, bei welcher Temperatur eine Bromwasserstoffsäure von 48% überdestilliert. Diese wird gesondert aufgefangen und kann (durch Neutralisation mit reinem Kaliumcarbonat und Abdampfen bis zur Krystallisation) auf Kaliumbromid verarbeitet werden, welches zur Herstellung von Aethylbromid Verwendung finden kann.

Eigenschaften:

Monobrombenzol: Farblose Flüssigkeit. Schmelzpunkt —31°. Siedepunkt 155,6°. Spez. Gew. 1,49095 bei 20°.

p-Dibrombenzol: Farblose, monokline Prismen oder Blätter, welche bei 89° schmelzen und bei 219° sieden.

31. Aethylbenzol: $C_8H_{10} = C_6H_5.CH_2.CH_3$.

Litteratur: Tollens, Fittig, Ann. (1864) **131**,310; Fittig, König, Ann. (1867) **144**,277.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2Na = C_6H_5.C_2H_5 + 2NaBr.$$

(Brombenzol) (Aethylbromid) (Aethylbenzol)

Digitized by Google

Darstellung:

60 g Brombenzol,
52 g Aethylbromid,
26,5 g Natrium,
100 g Aether.

Zu ungefähr 100 g kalt gehaltenem, reinen, mit Calciumchlorid sorgfältig entwässerten Aether, der sich in einem trockenen Rundkolben von etwa 3/4 Liter Inhalt befindet, giebt man 26,5 g gut abgepresstes metallisches Natrium in Form möglichst dünner Scheiben und setzt dann den Kolben mit einem absteigenden Kühler und Vorlage in Verbindung. Wenn die beim Eintragen des Natriums in den Aether anfänglich lebhaft auftretende Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat, erniedrigt man die Temperatur des Kühlwassers durch Eintragen von Eisstückchen auf 0° und giesst die vorher bereitete, völlig wasserfreie Mischung von 60 g Brombenzol und 52 g Aethylbromid auf einmal hinzu. Das Gemisch überlässt man jetzt bei 0° sich selbst; bei der bald eintretenden Reaktion, die sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich die anfangs silberglänzenden Natriumstückchen blauschwarz färben und zu Boden sinken, wird so viel Wärme frei, dass die Flüssigkeit trotz der Abkühlung mit Eis, für welche während der Dauer des Prozesses Sorge getragen werden muss, mitunter ins Sieden gerät und ein Teil des Aethers in die Vorlage überdestilliert. Man entfernt den Kolben nicht eher aus dem Kühlgefässe, als bis die Reaktion vorüber ist, verjagt dann den noch vorhandenen Aether durch Destillation aus dem Sicherheitswasserbade und destilliert den Rückstand aus dem frei aufgehängten Kolben. Dies geschieht am besten möglichst rasch mit grosser leuchtender Flamme, von welcher bei kreisförmigem Herumbewegen um den Kolben nur dessen Seitenwände umspült werden. Das gelblich gefärbte, violett fluoreszierende Destillat, noch verunreinigt mit etwas Aether und Benzol, wird aus einem Ladenburgschen Kolben rektifiziert; aus dem zwischen 120—145° siedenden Anteil erhält man bei nochmaliger Destillation leicht eine bei 133—137°

Digitized by Google

siedende Fraktion, die fast reines Aethylbenzol ist. — 60 g Brombenzol liefern durchschnittlich 27—28 g Aethylbenzol, d. s. 68 Prozent der theoretischen Ausbeute.

Das im Rundkolben zurückbleibende Natriumchlorid enthält häufig noch unverändertes Natrium, muss daher, wie alle metallisches Natrium enthaltenden Rückstände, alsbald unschädlich gemacht werden. Es geschieht in diesem Falle am besten so, dass man den Kolben mit seinem Inhalt durch Fortschleudern an einem dazu geeigneten Orte zertrümmert und auf die Natriumreste aus grösserer Entfernung reichlich Wasser spritzt. In anderen Fällen empfiehlt es sich oft, Natriumreste durch allmähliches Eintragen in starken Alkohol zu beseitigen.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 136,5°, spez. Gew. 0,88316 bei 0°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzoesäure.

32. Nitrobenzol: $C_6H_5NO_2$.

Litteratur: Mitscherlich, Ann. (1834) **9**,47, **12**,305; Mulder, J. pr. Ch. (1879) **19**,375; G. Schultz, Chem. des Steinkohlenteers, 2. Aufl. (1886), 245; L. Meyer, Ber. (1889) **22**,18.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Benzol)}}{C_6H_6} + HNO_3 = \underset{\text{(Nitrobenzol)}}{C_6H_5NO_2} + H_2O.$$

Die zugesetzte konzentrierte Schwefelsäure nimmt das entstehende Wasser auf und befördert dadurch die Reaktion.

Darstellung:

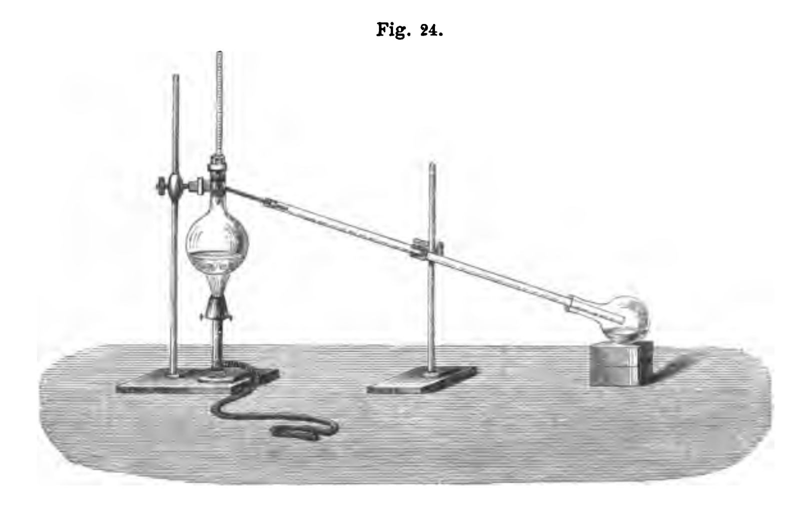
78 g Benzol,
110 g rohe Salpetersäure vom spez. Gew. 1,386,
180 g konzentrierte Schwefelsäure.

Zu einem erkalteten Gemische von 110 g roher Salpetersäure (spez. Gew. 1,386) und 180 g roher englischer Schwefelsäure (spez. Gew. etwa 1,83), das sich in einem ungefähr

Digitized by Google

400 ccm fassenden Rundkolben befindet, setzt man allmählich und in kleinen Anteilen, unter stetem, tüchtigen Umschütteln des Kolbeninhalts 78 g reines Benzol[1]). Man achte dabei darauf, dass die Temperatur des Gemisches besonders bei Beginn der Reaktion nicht über 45—50° steige und kühle nötigenfalls den Kolben durch Eintauchen in kaltes

Fig. 24.



Wasser. Alsbald beginnt die Abscheidung des gebildeten Nitrobenzols, das als ölige Schicht auf dem Gemische der Säuren schwimmt. Der Kolben darf während der Reaktion nicht etwa verkorkt werden, da er sonst gesprengt werden könnte.

Ist alles Benzol hinzugegeben, so setzt man auf den Kolben ein weites, dünnwandiges Steigrohr (Kühlrohr) und erwärmt ihn unter fortgesetztem Umschütteln noch etwa ½ Stunde auf dem siedenden Wasserbade, schüttelt dann das ganze Reaktionsgemisch in einen ungefähr 1½ Liter haltenden Scheidetrichter mit 1 Liter Wasser durch, lässt das nun die untere Schicht bildende Nitrobenzol ab, wäscht es im

[1]) Bei der Darstellung des Nitrobenzols im grossen lässt man umgekehrt das Säuregemisch zu dem Benzol fliessen, um eine zu heftige Einwirkung zu verhüten.

Digitized by Google

Scheidetrichter noch 1—2mal mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser, trennt es sorgfältig von diesem und erwärmt es in einem Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt mit 10—15 g entwässertem Calciumchlorid auf dem Wasserbade, bis die anfangs trübe Flüssigkeit ganz klar geworden ist, oder lässt es mit dem Calciumchlorid über Nacht stehen. Das so getrocknete Nitrobenzol wird vom Calciumchlorid abgegossen in ein Fraktionierkölbchen, welches davon nur etwa zur Hälfte gefüllt wird. Das seitliche Abflussrohr mündet in ein langes Kühlrohr (Fig. 24). Die Destillation geschieht im Digestorium über freier Flamme oder besser — um einer Ueberhitzung der Kolbenwandung vorzubeugen — auf dem Drahtnetz. Mit den ersten Tropfen gehen noch Spuren von Wasser und unverändertem Benzol über, dann steigt das Quecksilber schnell auf 203° und zwischen 203—206° (wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf) geht alles Nitrobenzol über, das in einer trockenen Vorlage, gesondert von dem Vorlaufe, aufgefangen wird. Ist die Vorlage leer gewogen worden, so kann man sogleich die erhaltene Ausbeute (ohne Verluste durch Umgiessen etc.) bestimmen. Sobald der Inhalt des Fraktionierkolbens sich bei der Destillation stark bräunt, wird dieselbe unterbrochen. Im Rückstande bleibt neben Nitrobenzol auch etwas m-Dinitrobenzol. Durch nochmalige Destillation, die aber für die Weiterverarbeitung des Nitrobenzols auf m-Dinitrobenzol oder auf Anilin unnötig ist, kann das Nitrobenzol vollständig rein erhalten werden. — Die Ausbeute an einmal destilliertem, nahezu reinen Nitrobenzol beträgt gewöhnlich etwa 106 g = 86 Prozent der theoretisch möglichen Menge.

Eigenschaften:

Schwach gelb gefärbte, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte zu grossen, bei + 3° schmelzenden Nadeln. Siedepunkt 208°, spez. Gew. 1,208 bei 15°. In Wasser nur wenig löslich. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Giftig, weshalb das Einatmen der Dämpfe zu vermeiden ist. Wirkt auch bei der Resorption durch die

Digitized by Google

Haut giftig. Die alkoholische Lösung des reinen Nitrobenzols bleibt bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Kalilauge farblos; enthält es aber Spuren von Dinitrothiophen, so wird die Lösung rot.

33. Anilin: $C_6H_7N = C_6H_5NH_2$,
Aminobenzol, Phenylamin.

Litteratur: Roussin, Compt. rend. (1861) **52**,797; vergl. Beilstein, Ann. (1864) **130**,244.

Chemischer Vorgang:

$$2C_6H_5NO_2 + 3Sn + 14HCl = 2C_6H_5NH_2.HCl + 3SnCl_4 + 4H_2O.$$

(Nitrobenzol) (Salzsaures Anilin)

Darstellung:

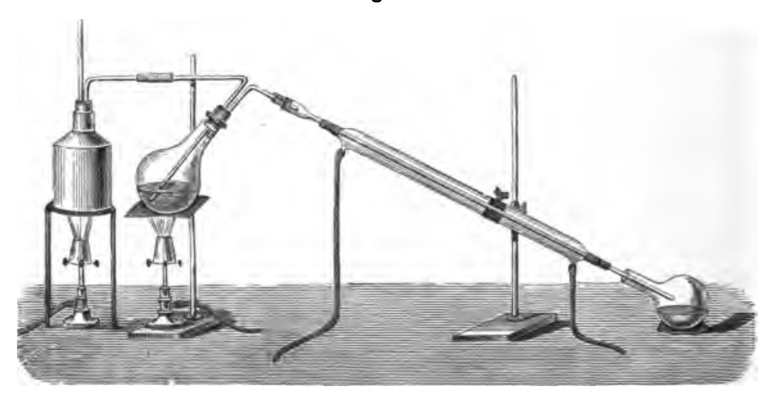
50 g Nitrobenzol,
90 g Zinn,
etwa 250 g rohe, konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,166).

In einen etwa 1 Liter fassenden Rundkolben, dem ein weites, dünnwandiges Kühlrohr aufgesetzt ist, giesst man 50 g Nitrobenzol auf 90 g granuliertes Zinn und setzt dann eine kleine Menge (ungefähr 10—15 ccm) roher, konzentrierter Salzsäure unter Umschütteln hinzu. Sehr bald erwärmt sich das Gemisch stark, gewöhnlich bis zum Sieden. Lässt die Reaktion nach, so fügt man wieder einen kleinen Teil Salzsäure hinzu und wartet abermals das Nachlassen der eintretenden Reaktion ab, ehe man einen neuen Salzsäureanteil zugiebt. Man hält dabei ein grosses Gefäss mit kaltem Wasser bereit, um jedesmal, wenn sich die Reaktion bis zum lebhaften Aufsieden gesteigert hat, den Kolben durch Eintauchen in das Wasser zu kühlen. Wenn schon einigemal Salzsäure hinzugefügt worden ist, lässt die Heftigkeit der Einwirkung nach, und man kann nun grössere Mengen der Salzsäure zugeben. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man den Kolben noch ungefähr ½ Stunde unter öfterem Umschütteln auf dem

Digitized by Google

Wasserbade. Der Geruch nach Nitrobenzol darf dann nicht mehr wahrnehmbar sein. Die Flüssigkeit ist gewöhnlich dunkel gefärbt, und beim Erkalten (einer Probe) scheidet sich eine grauweisse Krystallmasse aus, das Doppelsalz von salzsaurem Anilin mit Zinnchlorid, $2C_6H_7N.HCl + SnCl_4$. Der Kolbeninhalt wird nun noch warm mit etwa 150 ccm Wasser verdünnt und von etwa noch ungelöstem Zinn abgegossen. Zur Abscheidung des Anilins fügt man zu der sauren Lösung konzentrierte Natronlauge, bis der zunächst ausfallende Niederschlag (Zinnoxyd und -oxydul) grösstenteils wieder gelöst ist,

Fig. 25.



und destilliert, womöglich sogleich, das Anilin mit Wasserdampf ab (Fig. 25), wobei man sich eines langen Kühlers bedient, um ohne Verluste rasch destillieren zu können (wie stets bei Destillationen mit Wasserdampf). In der Vorlage sammelt sich die Base als schwach gelbliches Oel an. Wenn das Destillat anfängt, wasserklar überzugehen, so unterbreche man die Destillation noch nicht, sondern fange noch etwa 1/4 Liter des klaren, etwas Anilin gelöst enthaltenden Destillates auf. Zwar sind auch dann die letzten Spuren Anilin noch nicht völlig übergetrieben (Chlorkalkprobe), doch lohnt es sich nicht, weitere Destillate auf Anilin zu verarbeiten.

Der Inhalt der Vorlage besteht aus zwei Schichten, aus Anilin und einer Lösung von Anilin in Wasser. Man trennt

Digitized by Google

das Anilin im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung und löst in letzterer fein gepulvertes Kochsalz (etwa 20 g auf je 100 ccm Flüssigkeit) unter starkem Umschütteln. Das so ausgesalzene Anilin wird mit nicht zu viel Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, mit der Hauptmenge des Anilins vereinigt und über einigen Stückchen Aetzkali oder ausgeglühtem Kaliumcarbonat in einer festen Flasche (vergl. S. 19) über Nacht getrocknet. Dann wird die Flüssigkeit von dem Trockenmittel in einen Fraktionierkolben abgegossen oder abfiltriert und zunächst durch Erwärmen in einem Sicherheitswasserbade (S. 18) an einem langen absteigenden Kühler vom Aether befreit. Darauf ersetzt man den Kühler durch ein Kühlrohr (ohne Mantel) und destilliert das rückständige Anilin mit eingesenktem Thermometer ab.

Anfangs gehen noch kleine Mengen Aether und Wasser über, welche gesondert aufgefangen werden, dann steigt das Thermometer rasch auf 180°, und bis 185° ist alles Anilin überdestilliert. — Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretisch möglichen.

Eigenschaften:

Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft und am Lichte bald dunkel färbt. In der Kälte erstarrt es und schmilzt dann bei 8°. Siedepunkt 183,7°. Spez. Gew. 1,024 bei 16°. In 31 Teilen Wasser von 12° löst sich 1 Teil Anilin; umgekehrt lösen 19 Teile Anilin bei 25° 1 Teil Wasser. Mischbar mit Aether, Alkohol, Benzol. Leicht löslich in einer konzentrierten, wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin. Wirkt giftig vom Magen aus, wie beim Einatmen der Dämpfe und auch bei der Resorption durch die Haut.

Erkennungsreaktionen auf Anilin:

Eine kalte, verdünnte, wässerige Lösung von freiem Anilin wird bei Zusatz einiger Tropfen einer filtrierten Chlorkalklösung blauviolett gefärbt. Aus Anilinsalzen ist vorher das Anilin zu isolieren, indem man ihre wässerige Lösung mit Alkalilauge versetzt, mit Aether ausschüttelt (im Reagens-

Digitized by Google

glase), die ätherische Schicht auf reines, warmes Wasser giesst, nach dem Verdunsten des Aethers die Flüssigkeit abkühlt und nun Chlorkalklösung hinzusetzt.

Verreibt man in einem Porzellanschälchen einen Tropfen Anilin in 5 Tropfen reiner, konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich festes schwefelsaures Anilin ausscheidet, und setzt 4 Tropfen einer wässerigen Kaliumbichromatlösung hinzu, so tritt bald, bisweilen erst beim schwachen Anwärmen, eine schöne, blaue, später verschwindende Färbung auf.

Fichtenholzspäne werden beim Einstellen in wässerige Anilinsalzlösungen intensiv gelb gefärbt.

Von den zahlreichen Reaktionen, welche das Anilin mit anderen (aromatischen) primären Aminen teilt, sei die Isonitrilreaktion angeführt: Ein Gemisch von 2 Tropfen Anilin mit 5 Tropfen Chloroform wird mit etwas alkoholischer Kalilauge im Reagensglase unter dem Abzuge erwärmt. Sofort tritt der höchst unangenehme Geruch von *Phenylcarbylamin*, C_6H_5NC, auf. (Das Reagensglas ist innerhalb des Digestoriums oder im Freien zu entleeren und zu reinigen, nicht an den Abflussbecken der allgemeinen Arbeitsräume.)

Das salzsaure Anilin, $C_6H_5NH_2.HCl$, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 192° (S. 105, Anm.). Das schwefelsaure Salz, $(C_6H_5NH_2)_2.H_2SO_4$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (Probe!).

34. **Acetanilid:** $C_8H_9NO = C_6H_5NH.COCH_3$, Acetylanilin, Antifebrin.

Litteratur: Gerhardt, Ann. (1853) **87**,164; Williams, Ann. (1864) **131**,288; Witt, Dissertation (Zürich, 1875), 12.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Anilin)}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{(Essigsäure)}}{HO.COCH_3} = \underset{\text{(Acetanilid)}}{C_6H_5NH.COCH_3} + H_2O.$$

Darstellung:

46,5 g Anilin,
46,5 g Eisessig.

Digitized by Google

Gleiche Gewichtsteile Anilin und Eisessig (je 46,5 g) werden in einem etwa 1/4 Liter fassenden Rundkolben auf dem Drahtnetz während 5—6 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Der Kolben trägt mittelst eines durchbohrten Korkens ein dünnwandiges, mindestens 6 mm weites Glasrohr, das in der Höhe von ungefähr 1 m über dem Stopfen schräg abwärts umgebogen ist und in einen kleinen, offenen Kolben führt (Fig. 26).

Fig. 26.



Im Anfang des Erhitzens gelangt viel Eisessigdampf in das aufsteigende Kühlrohr, wird dort verdichtet und fliesst wieder zurück. Sobald aber später sich Wasserdämpfe entwickeln, die weit schwerer zu kondensieren sind, reicht das Kühlrohr dazu nicht hin, und so dringen dieselben in die Vorlage, wo sie sich als schwach saures Destillat ansammeln. Durch diese fortwährende Entfernung des gebildeten Wassers wird der hinterbleibende Eisessig konzentriert gehalten und damit die Beendigung der Reaktion erheblich früher herbeigeführt, als es durch blosses Kochen am Liebigschen Kühler möglich wäre.

Man giesst nun das noch warme, flüssige Reaktionsprodukt — eine Probe desselben muss beim Erkalten krystallinisch erstarren — in dünnem Strahle unter Umrühren in etwa 1 Liter kaltes Wasser, filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene rohe Acetanilid ab, kocht es in einem grossen Rundkolben mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Wasser, wobei gewöhnlich geringe Mengen teeriger Substanzen ungelöst bleiben. Aus der durch ein Faltenfilter im Heisswassertrichter filtrierten Lösung krystallisiert das Acetanilid beim Erkalten in grossen Blättern nahezu rein und für die meisten Zwecke verwendbar aus. Zur völligen Reinigung kann es nochmals aus Wasser oder Benzol (im letzteren Falle

Digitized by Google

am Rückflusskühler lösen und nicht in der Nähe einer Flamme filtrieren!) umkrystallisiert werden. — Die Ausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt etwa 80 Prozent der theoretischen.

Eigenschaften:

Farblose, glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzpunkt 116°. Siedepunkt 304°. In 189 Teilen Wasser von 6° löslich, leichter löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol.

Wird beim Kochen mit Kalilauge zu Anilin und essigsaurem Kalium verseift. Ersteres an dem auftretenden Geruche erkennbar und nach der Isolierung aus der alkalischen Flüssigkeit (siehe bei Anilin) mit Chlorkalklösung nachweisbar. Die gleiche Spaltung erfährt das Acetanilid beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure.

35. p-Chloracetanilid: $C_8H_8ClNO = C_6H_4<^{NH.COCH_3\ (1)}_{Cl\ (4)}$, Acet-p-Chloranilid.

Litteratur: Witt, Ber. (1875) 8, 1226.

Chemischer Vorgang:

$$Ca<^{OCl}_{Cl} + 2CH_3COOH = (CH_3COO)_2Ca + H_2O + Cl_2.$$
(Essigsäure) (Calciumacetat)

$$C_6H_5NH.COCH_3 + Cl_2 = C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{Cl} + HCl.$$
(Acetanilid) (p-Chloracetanilid)

Darstellung:

200 g Chlorkalk,
400 ccm Wasser,
Acetanilid,
Eisessig,
Alkohol.

Zunächst bereite man eine möglichst konzentrierte Chlorkalklösung, indem man 200 g frischen Chlorkalk mit 400 g 30—35° warmem Wasser fein verreibt und den so erhaltenen dicken Brei abfiltriert (nicht absaugt). Im Filtrate wird der

Digitized by Google

Gehalt an wirksamem Chlor titrimetrisch bestimmt. Sehr bequem ist auch die Chlorbestimmung mit dem Lungeschen Nitrometer (Ber. [1886] 19,868) auszuführen. — Bei Anwendung eines guten Chlorkalkes erhält man gewöhnlich eine 9—10 Prozent wirksames Chlor enthaltende Lösung. Hat man das Volumen der vorhandenen Lösung und ihren Chlorgehalt festgestellt, so berechnet man, wieviel Gramm Chlor zur Verfügung steht und danach, wieviel Gramm Acetanilid dadurch chloriert werden kann (die äquimolekulare Menge).

Die so berechnete Menge Acetanilid (= 1 Gewichtsteil) wird in einem Gemisch von Eisessig (2 Gewichtsteile) und Alkohol (2 Gewichtsteile) unter Erwärmen gelöst, die Lösung mit warmem Wasser (20 Gewichtsteile) verdünnt und auf 50^0 abgekühlt. Dann setzt man allmählich und unter kräftigem Umschütteln die Chlorkalklösung hinzu. Sehr bald scheidet sich nun das p-Chloracetanilid als meist schwach rosafarbiger Niederschlag ab, der nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches (unter dem Strahl der Wasserleitung) abgesaugt und aus verdünntem Alkohol 1—2mal umkrystallisiert wird. — Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften:

Farblose, feine Nadeln. Schmelzpunkt 173^0. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

Das leicht ganz rein zu erhaltende Präparat eignet sich vortrefflich zu quantitativen Uebungsanalysen. Der Anfänger versäume nicht, sich durch die Ausführung der Analysen von der Reinheit des selbst hergestellten Produktes zu überzeugen.

36. p-Chloranilin: $C_6H_6ClN = C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{Cl\ \ (4)}$.

Litteratur: Vergl. Mills, Jahresb. f. 1860, 349.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{Cl} + H_2O + HCl = C_6H_4<^{NH_2.HCl}_{Cl} + CH_3.COOH.$$

(p-Chloracetanilid) (Salzsaures p-Chloranilin) (Essigsäure)

Digitized by Google

Diese Bildungsweise des p-Chloranilins soll nur als Beispiel einer Entacetylierung dienen. Die bequemste Darstellungsmethode für p-Chloranilin ist eine andere: Reduktion von p-Chlornitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Darstellung:

10 g p-Chloracetanilid,
30 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19.

10 g p-Chloracetanilid werden in einem Rundkölbchen, das ein Steigrohr trägt, mit etwa 30 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 15 Minuten lang erhitzt. Aus der erhaltenen klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten salzsaures p-Chloranilin aus, das abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Zusatz von Ammoniaklösung in die Base, p-Chloranilin, übergeführt wird. Diese wird abfiltriert und aus etwa 60prozentigem Alkohol umkrystallisiert. — Die Ausbeute ist nahezu gleich der theoretischen.

Eigenschaften:

Farblose, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 70°, Siedepunkt 230—231°. Sublimierbar. Fällt, im Gegensatz zum Anilin, Aluminium- und Zinksalzlösungen nicht. Die Salze des p-Chloranilins erfahren beim Kochen mit Wasser eine geringe Spaltung in freie Base und Säure.

37. Sym. Diphenylthioharnstoff:

$$C_{13}H_{12}N_2S = CS\begin{matrix}<NH.C_6H_5\\<NH.C_6H_5\end{matrix},$$

Thiocarbanilid.

Litteratur: Hofmann, Ann. (1849) **70**,142; Weith, Ber. (1873) **6**,967.

Chemischer Vorgang:

$$CS_2 + 2HNHC_6H_5 + KOH = CS\begin{matrix}<NH.C_6H_5\\<NH.C_6H_5\end{matrix} + KSH + H_2O.$$

(Anilin) (Diphenylthioharnstoff)

Digitized by Google

Darstellung:

50 g Anilin,
50 g Schwefelkohlenstoff,
60 g Alkohol,
18 g Kaliumhydroxyd.

In einem mit langem Rückflusskühler (am besten Kugelkühler) verbundenen Rundkolben von etwa 400 ccm Inhalt hält man ein Gemisch von 50 g Anilin, 50 g Schwefelkohlenstoff, 60 g Alkohol und 18 g gepulvertem Aetzkali[1]) während 1 1/2—2 Stunden auf dem Wasserbade in gelindem Sieden, destilliert dann den überschüssig angewandten Schwefelkohlenstoff nebst dem grössten Teile des Alkohols unter dem Abzuge aus dem Wasserbade durch einen langen absteigenden Kühler ab und bringt den rötlichgelben Rückstand in etwa 1 Liter Wasser, das man nun im Digestorium mit Salzsäure unter Umrühren schwach ansäuert. Der ausgeschiedene Thioharnstoff wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und durch 1—2malige Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt.

Zur Weiterverarbeitung auf Phenylsenföl kann direkt das ausgewaschene und auf porösen Porzellanscherben getrocknete Rohprodukt verwendet werden. — Die Ausbeute beträgt etwa 40 g Diphenylthioharnstoff.

Eigenschaften:

Farb- und geruchlose, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 151°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich auch in verdünnten, wässerigen Alkalien, nicht aber in Alkalicarbonatlösungen.

38. Phenylsenföl: $C_7H_5NS = C_6H_5N{:}C{:}S$, Thiocarbanil, und s-Triphenylguanidin: $C_{19}H_{17}N_3 = C\begin{cases}(NH.C_6H_5)_2\\ N.C_6H_5\end{cases}$.

Litteratur: Weith, Merz, Zeitschr., N. F. (1869) **5**,589; vergl. Hofmann, Ber. (1882) **15**,986; Werner, Chem. Soc. (1891) **59**,400; Hofmann, Ber. (1869) **2**,457.

[1]) Beim Pulvern von Aetzalkalien und anderen ätzenden Stoffen muss stets eine Schutzbrille gebraucht werden.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

$$SC{<}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + HCl = SCNC_6H_5 + NH_2C_6H_5.HCl.$$

(Diphenylthioharnstoff) (Phenylsenföl) (Salzsaures Anilin)

$$SC{<}^{NH.C_6H_5}_{NH.C_6H_5} + H_2NC_6H_5 = C \begin{cases} NH.C_6H_5 \\ N.C_6H_5 \\ NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2S.$$

(Triphenylguanidin)

Darstellung:

25 g Diphenylthioharnstoff,
75 g rohe Salzsäure.

25 g Diphenylthioharnstoff werden in einem Rundkolben mit der dreifachen Menge roher Salzsäure übergossen und am Rückflusskühler ungefähr $^3/_4$ Stunden im Digestorium gekocht. Der Diphenylthioharnstoff wird hierbei übergeführt in Triphenylguanidin, das als salzsaures Salz in Lösung bleibt, und in Phenylsenföl, welches sich als anfangs wachsgelb, schliesslich rötlichbraun gefärbtes Oel ausscheidet und bei der Destillation mit Wasserdampf farblos übergeht. Dem Destillate wird es mit Aether entzogen, nach dem Abdestillieren des Aethers mit Calciumchlorid gut getrocknet und destilliert, wobei es sogleich konstant bei 222° siedet. — 25 g Diphenylthioharnstoff geben 9—10 g reines Phenylsenföl.

Zur gleichzeitigen Gewinnung des in dem Destillationsrückstande als salzsaures Salz aufgelösten Triphenylguanidins wird die saure Lösung heiss filtriert, eingeengt und das nach dem Erkalten auskrystallisierte salzsaure Salz nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser durch Kochen mit Natronlauge zerlegt. Die hierbei ausgeschiedene Base wird aus heissem Alkohol krystallisiert.

Eigenschaften:

Das Phenylsenföl ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 222°, spez. Gew. 1,135 bei 15,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Digitized by Google

Liefert mit alkoholischem Ammoniak Phenylthioharnstoff, $CS<^{NH.C_6H_5}_{NH_2}$. Erwärmt man vorsichtig gleich viel Tropfen Phenylsenföl und Anilin kurze Zeit zusammen, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten und Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zu Krystallen von Diphenylthioharnstoff. Beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd geht Phenylsenföl in Phenylisocyanat, $C_6H_5N:C:O$, über, das an seinem äusserst stechenden, zu Thränen reizenden Geruch kenntlich ist. (Probe mit einigen Tropfen Phenylsenföl im Digestorium!)

Das Triphenylguanidin bildet lange, prismatische, rhombische Nadeln. Schmelzpunkt 143°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin und Carbodiphenylimid, $C(N.C_6H_5)_2$. Wird durch konzentrierte Kalilauge zu Anilin und Kohlendioxyd verseift. Giebt gut krystallisierende Salze mit nur einem Aequivalent Säuren, z. B. das sehr schwer lösliche Nitrat, $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$.

39. p-Nitrosodimethylanilin:

$C_8H_{10}N_2O =$ [Benzolring mit $N(CH_3)_2$ oben und NO unten] oder [chinoider Ring mit $=N(CH_3)_2$ oben, $=N$ unten, über O verbrückt] O.

Litteratur: Baeyer, Caro, Ber. (1874) **7**,810, 963; Schraube, Ber. (1875) **8**,616; Wurster, Ber. (1879) **12**,523; Meldola, Chem. Soc. (1881) **39**,37.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5N(CH_3)_2.HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_4<^{N(CH_3)_2.HCl}_{NO}$$

(Salzsaures Dimethylanilin) (Salzsaures Nitrosodimethylanilin)

$$+ NaCl + H_2O.$$

Digitized by Google

Darstellung:

20 g Dimethylanilin,
150 g Salzsäure von 20 Prozent,
13 g Natriumnitrit.

Zu einer mit Kochsalz und Eis auf —3 bis 5° abgekühlten Lösung von 20 g käuflichem Dimethylanilin in 150 g 20prozentiger Salzsäure giebt man allmählich und in kleinen Portionen etwas mehr als die berechnete Menge von Natriumnitrit (13 g), gelöst in wenig Wasser. Zur besseren Kühlung empfiehlt es sich, auch einige Eisstückchen in die salzsaure Flüssigkeit einzutragen. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in Form rötlichgelber Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu (nach etwa 1stündigem Stehen), so bringt man den Krystallbrei auf die Saugpumpe und befreit ihn durch Auswaschen, zuerst mit salzsäurehaltigem Alkohol, dann mit Alkohol und Aether, und darauf folgendes Abpressen von der Mutterlauge. Man erhält das Salz so in nahezu quantitativer Ausbeute und fast rein. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem (nicht kochendem) Wasser bildet es gelbe Nadeln, die bei 177° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz mit Wasser angerührt, mit Sodalösung in der Kälte zersetzt und die in Gestalt eines grünen Niederschlages abgeschiedene Base der alkalischen Flüssigkeit durch Aether entzogen, nach dessen Verdunsten sie gut krystallisiert zurückbleibt. Sie kann aus Benzol unter Zusatz von Petroleumäther umkrystallisiert werden.

Eigenschaften:

Grosse, grüne Blätter. Schmelzpunkt 85°. Etwas flüchtig mit Wasserdampf.

Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, welches entweicht (Geruch!), und p-Nitrosophenolnatrium, $C_6H_4<^{ONa}_{NO} = C_6H_4\begin{cases}O \\ N.ONa\end{cases}$ (Chinon-

oximnatrium), welches die hinterbleibende Lösung dunkelrot färbt. Die salzsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins wird durch Zinn oder Zinkstaub entfärbt, indem Reduktion zu p-Aminodimethylanilin, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NH_2}$, eintritt. Die Nitrosoverbindung giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Nitrodimethylanilin, $C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NO_2}$.

40. Diphenylamin: $C_{12}H_{11}N = (C_6H_5)_2NH$.

Litteratur: De Laire, Girard, Chapoteaut, Ann. (1866) **140**,346; Heumann, Anilinfarben (1888) **1**,376.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2.HCl = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$
(Anilin) (Salzsaures Anilin) (Diphenylamin)

Darstellung:

3 × 18 g Anilin,
3 × 17 g salzsaures Anilin.

In drei weiten Einschmelzröhren erhitzt man ein aus je 18 g Anilin und 17 g salzsaurem Anilin [1]) bestehendes Gemisch im Schiessofen 24 Stunden lang auf etwa 240°. Nach dem Erkalten öffnet [2]) man die Röhren, in welchen

[1]) Besitzt man kein käufliches Präparat von salzsaurem Anilin, so stellt man es dar, indem man 2 Gewichtsteile Anilin unter Umrühren in 3 Gewichtsteile konzentrierte Salzsäure einfliessen lässt, nach dem Erkalten das salzsaure Salz absaugt und auf dem Wasserbade trocknet. Weisse, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 192°.

[2]) Das Oeffnen von Einschmelzröhren geschieht im allgemeinen in der Weise, dass man das Glasrohr nach dem völligen Erkalten aus dem eisernen Rohre ein wenig herausgleiten lässt, den herausragenden Teil mit Ausnahme der Kapillare mit einem Tuche fest umwickelt und nun die äusserste Spitze der Kapillare unter einem Abzuge in der Flamme eines Bunsenschen Brenners zum Schmelzen erhitzt. Ist Druck vorhanden, so wird die Spitze aufgeblasen, und die Gase entweichen. Da Explosionen dabei vorkommen können, beobachte man die grösste Vorsicht.

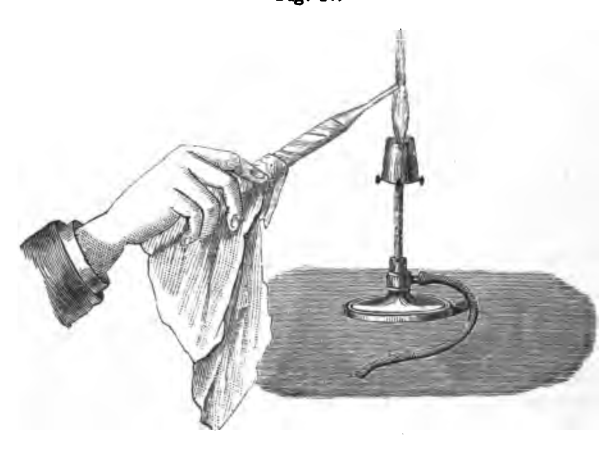
Digitized by Google

kein Ueberdruck vorhanden ist, bringt den bräunlichen Inhalt, den man mit Hilfe eines Glasstabes auflockert, in eine grosse Porzellanschale und führt durch Zusatz von starker Salzsäure das gebildete Diphenylamin und überschüssige Anilin in ihre salzsauren Salze über, wobei ein grosser Ueberschuss von Salzsäure zu vermeiden ist. Fügt man nun das etwa 30fache vom Gewicht der verwendeten Salzsäure an heissem Wasser hinzu und rührt um, so geht das salzsaure Anilin und das Ammoniumchlorid in Lösung, während das salzsaure Salz des Diphenylamins dissoziiert wird und Diphenylaminbase abscheidet. Dieselbe sammelt sich teils am Boden der Schale als dunkles Oel an, teils schwimmt sie geschmolzen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Beim Erkalten der letzteren wird das Diphenylamin fest. Es wird abgesaugt, mit Wasser zerrieben und ausgewaschen, auf porösem Porzellan getrocknet und ohne Kühler destilliert. Die letzten, stark braun gefärbten Tropfen des bei etwa

---

Herrscht, wie im obigen Beispiele, kein Ueberdruck im Rohr, so ist die Spitze mit einer Tiegelzange abzubrechen. Statt das Glasrohr aus dem

Fig. 27.



eisernen Rohre nur teilweise herausgleiten zu lassen, kann man es auch, was minder vorsichtig ist, ganz herausnehmen, mit einem Tuche fest umwickeln und wie oben beschrieben aufblasen lassen (Fig. 27).

Digitized by Google

290—297° übergehenden Destillats lässt man zu der gelblich gefärbten Hauptmenge nicht hinzufliessen. Beim Erkalten erstarrt das Destillat krystallinisch. Es wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin (S. 6!), nötigenfalls unter Zusatz einer geringen Menge trockener Tierkohle, in farblosen Blättchen erhalten. — Die Ausbeute kann bis etwa 50 g Diphenylamin betragen; gewöhnlich fällt sie niedriger aus.

Eigenschaften:

Monokline Blättchen von schwachem Geruche. Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 302°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

Löst man einige Kryställchen Diphenylamin in reiner, konzentrierter Schwefelsäure und fügt eine Spur Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Lösung tief blau. Dieselbe Färbung wird durch salpetrige Säure und viele andere oxydierende Stoffe hervorgerufen.

Schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz, $(C_6H_5)_2NH.HCl$, krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln, bläut sich an der Luft.

41. Sulfanilsäure: $C_6H_{11}NSO_5 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & (1)\\ SO_3H & (4)\end{matrix} + 2H_2O$, p-Anilinsulfosäure.

Litteratur: Buckton, Hofmann, Ann. (1856) **100**,163; Schmitt, Ann. (1861) **120**,133; Nevile, Winther, Ber. (1880) **13**,1941.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5NH_2 + H_2SO_4 = C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ SO_3H\end{matrix} + H_2O.$$

(Anilin) (Sulfanilsäure)

Darstellung:

25 g Anilin,
75 g konzentrierte Schwefelsäure.

In 75 g konzentrierte Schwefelsäure (92prozentig), die sich in einem Rundkolben von ungefähr 200 ccm Inhalt be-

Digitized by Google

finden, trägt man nach und nach 25 g Anilin ein und erwärmt die Mischung darauf im Oelbade auf eine Temperatur von 180—190° so lange (etwa 4 Stunden), bis in einer Probe durch verdünnte Natronlauge kein Anilin mehr nachweisbar ist.

Giesst man das braun gefärbte, sirupartige Reaktionsprodukt unter Umrühren in kaltes Wasser, so scheidet sich die Sulfanilsäure als graues, krystallinisches Pulver ab, das durch wiederholtes Krystallisieren aus Wasser unter Zusatz von reiner Tierkohle gereinigt wird. — 25 g Anilin geben durchschnittlich 27—28 g Sulfanilsäure.

Man kann auch, analog dem in der Technik üblichen Verfahren, trockenes saures Anilinsulfat (aus *65 g Anilin* und *75 g 92prozentiger Schwefelsäure*) im Kolben in einem auf 215° gebrachten Oelbade 4—5 Stunden erhitzen (sogen. „Backprozess") und so in vorzüglicher Ausbeute Sulfanilsäure erhalten. Allein dieselbe ist dann schwer aus dem Kolben herauszulösen, so dass man gewöhnlich genötigt ist, den Kolben zu zerschlagen und die zu einem harten Kuchen zusammengebackene Säure vor dem Umkrystallisieren zu pulvern. Das erste Verfahren ist daher beim Arbeiten im kleinen Masstabe vorzuziehen.

Eigenschaften:

Rhombische Tafeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und sehr rasch verwittern. Aus rauchender Salzsäure krystallisiert Sulfanilsäure wasserfrei. Bei 10° im 166fachen Gewicht Wasser löslich, leichter löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und in Aether. Verkohlt beim Erhitzen auf 280—300°.

Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Chinon. Bildet nur mit Basen, nicht mit Säuren, Salze. Dieselben krystallisieren meist gut und sind in Wasser leicht löslich. Das Natriumsalz, $C_6H_4(NH_2)SO_3Na + 2H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln; technisch wichtig. Das Baryumsalz, $(C_6H_4NH_2.SO_3)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisiert in rhombischen Prismen. Beide Salze eignen

Digitized by Google

sich zur Ausführung von Krystallwasserbestimmungen als Uebungsanalysen.

Man prüfe die dargestellte Sulfanilsäure auf einen etwaigen Gehalt an Schwefelsäure (oder Anilinsulfat).

42. m-Dinitrobenzol: $C_6H_4N_2O_4 = C_6H_4{<}\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ NO_2 & (3)\end{matrix}$.

Litteratur: Deville, Ann. chim. phys. (1841) [3] **3**,187; Muspratt, Hofmann, Ann. (1846) **57**,214; Beilstein, Kurbatow, Ann. (1875) **176**,43.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Nitrobenzol)}}{C_6H_5NO_2} + HNO_3 = \underset{\text{(Dinitrobenzol)}}{C_6H_4(NO_2)_2} + H_2O.$$

Darstellung:

10 g Nitrobenzol,
13,5 g konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,47,
21 g absolute Schwefelsäure.

Zu einem Gemisch von 13,5 konzentrierter Salpetersäure (1,47 spez. Gew.) und 21 g absoluter, d. h. 100prozentiger Schwefelsäure (im Handel „Schwefelsäuremonohydrat" genannt), das sich in einem etwa 100 ccm fassenden, offenen Kolben befindet, giebt man im Digestorium ohne abzukühlen allmählich 10 g Nitrobenzol und erhitzt das Gemisch am Steigrohr während ³/₄—1 Stunde im siedenden Wasserbade unter recht häufigem Umschütteln. Die etwas erkaltete Mischung wird in dünnem Strahle unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, wobei das gebildete m-Dinitrobenzol, gemengt mit etwas o- und p-Dinitrobenzol, sofort als dicke, schwach gelb gefärbte Krystallmasse ausfällt. Nach einigem Stehen wird es abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus heissem Alkohol krystallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schiesst es in schwach gelben Nadeln an und ist frei von den Isomeren, die, gemengt mit wenig m-Dinitrobenzol, in der Mutterlauge bleiben. — Die Ausbeute

Digitized by Google

beträgt 12 g m-Dinitrobenzol = 88 Prozent der von der Theorie verlangten.

Eigenschaften:

Fast farblose, geruchlose, lange Nadeln. Schmelzpunkt 90°, Siedepunkt 302°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol; bei 20,5° lösen 100 Teile Alkohol nur 3,5 Teile Dinitrobenzol. Erkennung von Dinitrothiophen im Dinitrobenzol wie im Mononitrobenzol (S. 93). Trennung von Dinitrothiophen vergl. Ber. (1892) **25**,608.

43. m-Nitranilin: $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4<^{NH_2\ (1)}_{NO_2\ (3)}$.

Litteratur: Muspratt, Hofmann, Ann. (1846) **57**,215; Beilstein, Kurbatow, Ann. (1875) **176**,44.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{NO_2} + 3NH_4.SH = C_6H_4<^{NH_2}_{NO_2} + 3NH_3 + 3S + 2H_2O.$$

(Dinitrobenzol) (Nitranilin)

Darstellung:

20 g m-Dinitrobenzol,
75 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent,
13 g konzentrierte Ammoniaklösung.

In einer ungefähr ¼ Liter fassenden Kochflasche übergiesst man 20 g m-Dinitrobenzol mit 75 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent, fügt 13 g konzentriertes Ammoniakwasser hinzu, tariert den Kolben nebst Inhalt und leitet in das breiige Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln Schwefelwasserstoff ein. Allmählich geht alles Dinitrobenzol in Lösung; wenn die braunrot gefärbte Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist, erhitzt man sie am Rückflusskühler, wobei sich reichliche Mengen von Schwefel abscheiden; nach dem Erkalten wird sie von neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wiederum erhitzt. Das Ein-

Digitized by Google

leiten von Schwefelwasserstoff unter zeitweisem Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit muss so lange fortgesetzt werden, bis der Kolben um 12 g an Gewicht zugenommen hat. Versetzt man nun das Reaktionsprodukt mit einer genügenden Menge Wasser, so fällt das gebildete m-Nitranilin rötlichgelb gefärbt aus.

Zu seiner Reinigung zieht man den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure aus, dampft die filtrierten, sauren Auszüge etwas ein, wobei sich häufig noch eine geringe Menge von unverändertem Dinitrobenzol ausscheidet, fällt die filtrierte Flüssigkeit mit konzentriertem Ammoniak und krystallisiert den gelb gefärbten Niederschlag aus siedendem Wasser unter Benutzung eines Heisswassertrichters. — 20 g m-Dinitrobenzol geben etwa 13 g m-Nitroanilin, d. s. 82 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Lange, gelbe, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 114°, Siedepunkt 285°. Leicht löslich in Alkohol und in Benzol. Bei 20° lösen 100 Teile Wasser nur 0,114 Teile m-Nitroanilin.

Wird bei weiterer Reduktion in m-Phenylendiamin übergeführt.

44. m-Phenylendiamin.

Litteratur: Zinin, J. pr. Ch. (1844) **33**, 34; A. W. Hofmann, Jahresb. f. 1861, 512.

Chemischer Vorgang:

Analog der von Wohl gegebenen (Ber. [1894] 27, 1437, 1817) Erklärung der technischen Darstellung von Anilin kann man annehmen, dass auch hier sich zunächst aus Eisen und Essigsäure Ferroacetat bildet, wobei der naszierende Wasserstoff die entsprechende Menge Dinitrobenzol zu Phenylendiamin reduziert:

$$Fe + 2CH_3.COOH = (CH_3COO)_2Fe + H_2.$$

Digitized by Google

Dann aber wirken bei Gegenwart des so gebildeten Ferroacetats Eisen, Wasser und Dinitrobenzol direkt aufeinander ein:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + 4Fe + 8H_2O = C_6H_4(NH_2)_2 + 4Fe(OH)_3.$$

(Dinitrobenzol) (Phenylendiamin)

Diese Reaktion, die an sich nur bei andauernder Wärmezufuhr und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Ferroacetat sich mit einem Teile des gebildeten Ferrihydroxyds zu basischem Salz verbindet und so die Reaktionsenergie vermehrt.

Der Rest des vorhandenen Ferrihydroxyds geht bei Gegenwart von Ferroacetat in Ferroferrioxyd über:

$$8Fe(OH)_3 + Fe = 3Fe_3O_4 + 12H_2O.$$

Darstellung:

50 g m-Dinitrobenzol,
150 g Eisenpulver,
15 g Essigsäure von 50 Prozent,
145 + 300 ccm Wasser.

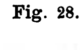
In einer Porzellanschale von etwa 1 1/2 Liter Inhalt übergiesst man 150 g Eisenpulver mit einem Gemische aus 15 g 50prozentiger Essigsäure und 145 ccm Wasser und setzt darauf unter fortwährendem, tüchtigen Umrühren im Laufe von ungefähr 2 1/2 Stunden 50 g Dinitrobenzol hinzu. Das Gemenge erwärmt sich hierbei, und das gebildete m-Phenylendiamin scheidet sich anfangs als braunschwarzes Oel ab, das bald wieder in Lösung geht. Der Zusatz des Dinitrobenzols muss ununterbrochen und in kleinen Portionen derart geschehen, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 65° steigt; es ist am besten, sie auf 50° zu halten. Ein Unterbrechen der Reaktion erschwert die Reindarstellung der Base und vermindert die Ausbeute.

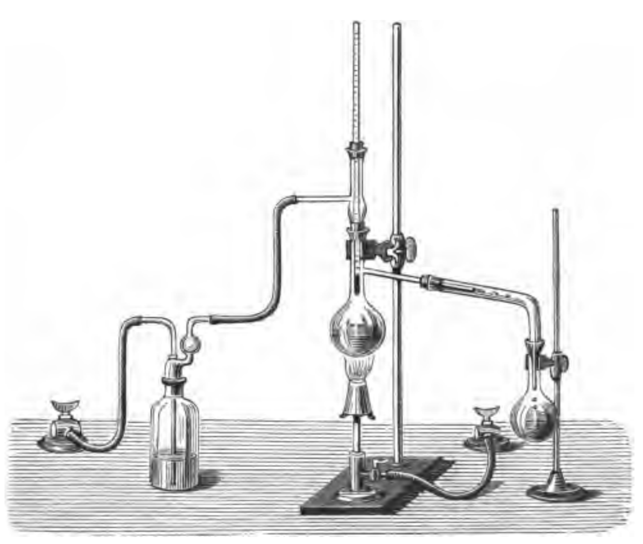
Ist alles Dinitrobenzol eingetragen, so erwärmt man das Gemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von 70—75°, verdünnt darauf mit etwa 300 ccm

Digitized by Google

Wasser, filtriert heiss und kocht die Rückstände mit Wasser gut aus.

Die in Wasser leicht lösliche Base lässt sich nun aus dem braun gefärbten Filtrate in der Weise isolieren, dass man dasselbe über freiem Feuer so lange konzentriert, bis ein in die Mischung tauchendes Thermometer auf 110—115° zeigt, die dickölige, tief schwarz gefärbte Masse darauf noch warm in ein Destillierkölbchen bringt und durch Rektifikation reinigt.


Fig. 28.



Nach dem Entfernen des noch vorhandenen Wassers steigt das Quecksilber schnell auf 275°, und innerhalb einiger Grade (275—282°) ist nahezu alles destilliert. Als Destillationsrückstand hinterbleibt in geringer Menge ein teeriges Produkt. — Das Gewicht der so gewonnenen, noch bräunlich gefärbten Rohbase beträgt 30 g, welche nach zweimaliger Destillation 27 g nahezu reines, zwischen 275—280° siedendes m-Phenylendiamin geben. Da sich die Base an der Luft rasch bräunt, ist es geraten, die Destillation in einem langsamen Leuchtgasstrome auszuführen (Fig. 28), wobei man

Digitized by Google

darauf zu achten hat, dass das entweichende Leuchtgas keinen Schaden anrichte. Nach dem Destillieren bleibt die Base mitunter sehr lange flüssig; das ölige Produkt erstarrt aber sofort durch die ganze Masse bei der Berührung mit einem Krystalle der Base.

Eigenschaften:

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 62—63°. Siedepunkt 277° (nach Hofmann 287°). Wenig in Wasser, sehr stark löslich in Alkohol und in Aether. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch.

Das salzsaure Salz, $C_6H_4(NH_2)_2.2HCl$, krystallisiert in Nadeln. Seine verdünnte, neutrale Lösung giebt auf Zusatz einer neutralen Lösung von Natriumnitrit einen krystallinischen, dunkelroten Niederschlag, der zum Teil aus Triamidoazobenzol,

$$C_6H_4\begin{cases}[3]\,NH_2\\ [1]\,N:N\end{cases}[1]\,C_6H_3\begin{cases}[2]\,NH_2\\ [4]\,NH_2\end{cases},$$

besteht. Diese überaus empfindliche Reaktion gestattet noch den Nachweis von $^1/_{10}$ mg salpetriger Säure in 1 Liter Wasser.

45. o-Kresol: $C_7H_8O = C_6H_4\begin{matrix}<CH_3 & (1)\\ <OH & (2)\end{matrix}$.

Litteratur: Griess, Jahresb. f. 1866, 458; V. Meyer, Ambühl, Ber. (1875) **8**,1074; Ihle, J. pr. Ch., N. F. (1876) **14**,451; Tiemann, Schotten, Ber. (1878) **11**,769.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Saures schwefelsaures Toluidin)}}{CH_3.C_6H_4.NH_2.H_2SO_4} + HNO_2 = \underset{\text{(Diazotoluolsulfat)}}{CH_3.C_6H_4.N:N.O.SO_3H} + 2H_2O.$$

$$CH_3.C_6H_4.N:N.O.SO_3H + H_2O = \underset{\text{(Kresol)}}{CH_3.C_6H_4.OH} + N_2 + H_2SO_4.$$

Digitized by Google

Darstellung:

100 g o-Toluidin,
100 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8,
3,3 Liter Wasser,
80 g Natriumnitrit.

Zu einer in einem 5-Liter-Rundkolben befindlichen Lösung von 100 g käuflichem o-Toluidin in 3,3 Liter Wasser und 100 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8 giebt man allmählich eine konzentrierte, wässerige Lösung von 80 g Natriumnitrit und lässt das Gemisch einige Zeit stehen. Die Umwandlung des Diazotoluolsulfats in Kresol beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur: bald tritt schwache Entwickelung von Stickstoff ein; die anfangs klare Flüssigkeit wird zusehends dunkler und nimmt schliesslich eine braunrote Farbe an. Man erwärmt nun das Ganze allmählich durch Einleiten von Wasserdampf und destilliert das entstandene Kresol im Dampfstrome ab. Die Destillation mit Wasserdampf kann als beendet angesehen werden, sobald Bromwasser in einer Probe des Uebergehenden keine Trübung mehr erzeugt. Als Destillationsrückstand hinterbleibt eine schwarze, teerige Masse. Das Destillat versetzt man mit Natronlauge, welche das Kresol leicht aufnimmt, filtriert, säuert das klare Filtrat mit Schwefelsäure an und äthert es zu wiederholten Malen aus. Das nach dem Abdestillieren des Aethers (aus dem Sicherheitswasserbade) als dunkel gefärbtes Oel zurückbleibende Kresol wird durch Destillation gereinigt. — Man gewinnt so etwa 70 g Kresol.

Eigenschaften:

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 31°, Siedepunkt 191°. Giftig.

Liefert im Gegensatz zum m- und p-Isomeren ein Pikrat, $2C_7H_8O + 3C_6H_3N_3O_7$, das bei 88° schmilzt (v. Goedike, Ber. [1893] 26,3044). Giebt mit Bromwasser Dibromkresol, $C_6H_2\overset{(3.5)}{Br_2}\overset{(2)}{(OH)}\overset{(1)}{CH_3}$, vom Schmelzpunkte 56—57°.

Digitized by Google

46. o-Chlortoluol: $C_7H_7Cl = C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{Cl\ \ (2)}$.

Litteratur: Gattermann, Haussknecht, Ber. (1890) **23**,1221, (1892) **25**,1091; vergl. Beilstein, Kuhlberg, Ann. (1870) **156**,79; Sandmeyer, Ber. (1884) **17**,2651, (1890) **23**,1880; Behrend, Nissen, Ann. (1892) **269**,393; H. Erdmann, Ann. (1893) **272**,145.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(o-Toluidin)}}{CH_3.C_6H_4.NH_2} + NaNO_2 + 2HCl = \underset{\text{(o-Diazotoluolchlorid)}}{CH_3.C_6H_4.N:N.Cl} + 2H_2O + NaCl.$$

$$CH_3.C_6H_4.N:N.Cl(+CuCl) = \underset{\text{(o-Chlortoluol)}}{CH_3.C_6H_4.Cl} + N_2(+CuCl).$$

Darstellung:

36 g o-Toluidin,
225 g Salzsäure von 40 Proz.,
150 ccm Wasser,
23 g Natriumnitrit,
40 g Kupferpulver.

Zu einer Mischung von 225 g rauchender Salzsäure und 150 ccm Wasser fügt man 36 g käufliches o-Toluidin, kühlt das Gemisch durch Einstellen in eine Kältemischung auf 0° ab und setzt eine gesättigte, wässerige Lösung von 23 g Natriumnitrit allmählich unter Umrühren hinzu. Wenn man dafür sorgt, dass sich in der Diazolösung immer einige Eisstückchen befinden, lässt sich der Zusatz des Natriumnitrits in ziemlich schnellem Tempo innerhalb weniger Minuten bewirken. Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g angefeuchtetem Kupferpulver [1]) versetzt

[1]) Das zur Zersetzung des o-Diazotoluolchlorids angewandte Kupferpulver stellt man aus Kupfervitriol und Zinkpulver dar. — Zu diesem Zwecke wird eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol, welche sich in einer geräumigen, flachen Porzellanschale befindet, allmählich mit Zinkstaub in der Weise versetzt, dass man denselben durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren in die Kupfervitriollösung einstreut.

Digitized by Google

und dabei fortwährend umgerührt. Sofort nach dem Zusatze der ersten Quantität Kupferpulver tritt eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein. Nach etwa 1/2 Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, dass sich das Kupferpulver nicht wie im Anfange der Reaktion infolge der Gasentwickelung an der Oberfläche schaumartig als lockere Masse, sondern jetzt am Boden des Gefässes, von einem Oel durchsetzt, vorfindet. Man giesst dann die wässerige Flüssigkeit von der am Boden befindlichen Schicht ab und unterwirft letztere der Destillation mit Wasserdampf. Hierbei geht das Chlortoluol leicht über. Das Destillat wird mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, sodann mit Wasser geschüttelt, wodurch dem Chlortoluol eine geringe Menge beigemengten p-Kresols entzogen wird. Die ätherische Schicht wird nun mit Calciumchlorid getrocknet,

---

Um einen Ueberschuss von Zink zu vermeiden, darf das Eintragen des Zinkstaubes nicht bis zur völligen Entfärbung der Kupfervitriollösung fortgesetzt werden, sondern man hört damit auf, wenn die Flüssigkeit noch einen schwachen blauen Schimmer zeigt. Der Ersatz des Kupfers durch Zink ist von einer lebhaften Wärmeentwickelung begleitet, und die anfangs kalte Flüssigkeit hat gegen Ende der Reaktion eine Temperatur von über 80° angenommen. Das so erhaltene Kupferpulver ist äusserst fein verteilt und setzt sich als schwere Schicht von braunroter Farbe auf den Boden der Schale ab. Die darüber befindliche Zinksulfatlösung wird durch Dekantieren und häufiges Waschen mit Wasser entfernt und das Waschwasser ebenfalls durch Dekantieren fortgeschafft. Dem so dargestellten Kupferpulver sind stets noch Spuren von Zink beigemengt, welche ihm durch sehr verdünnte Salzsäure entzogen werden müssen. Es geschieht dies in der Art, dass man das Kupferpulver mit dem mehrfachen Volumen Wasser übergiesst und so lange unter Umrühren sehr verdünnte Salzsäure hinzufügt, als noch ein Aufbrausen stattfindet. Durch die Wasserstoffbläschen wird anfangs das schwere Kupfer an die Oberfläche des Wassers gehoben; es bleibt auf dem Boden liegen, sobald die Entwickelung von Wasserstoff beendet ist. Man giesst dann die saure Flüssigkeit von dem Kupferpulver ab, bringt dieses auf die Saugpumpe und wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. In diesem fein verteilten Zustande ist das Kupferpulver sehr leicht oxydierbar, weshalb man es als feuchte Paste in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt. In dieser Form wird es zur Zersetzung der Diazoverbindungen angewendet.

Digitized by Google

nach 12 Stunden von diesem abgegossen und zunächst aus dem Sicherheitswasserbade bis zur Entfernung des Aethers, sodann auf dem Drahtnetz destilliert. Das so erhaltene o-Chlortoluol siedet sogleich konstant bei 157°. — Man erhält nach Gattermann und Haussknecht 29 g reines Chlortoluol, d. s. 66 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 159°, spez. Gew. 1,0807 bei 20°. Wird von Chromsäuremischung völlig verbrannt, ohne eine Chlorbenzoesäure zu liefern.

47. Phenylhydrazin: $C_6H_8N_2 = C_6H_5.NH.NH_2$.

Litteratur: E. Fischer, Ann. (1878) **190**,67; Ber. (1884) **17**,572; V. Meyer, Lecco, Ber. (1883) **16**,2976; Reychler, Ber. (1887) **20**,2463; Altschul, Ber. (1892) **25**,1849.

I. Chemischer Vorgang bei der Darstellung nach E. Fischer:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5.N:N.Cl + NaCl + 2H_2O.$$

(Salzsaures Anilin) (Diazobenzochlorid)

$$C_6H_5.N:N.Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5.N:N.SO_3Na + NaCl.$$

(Benzoldiazosulfosaures Natrium)

$$C_6H_5.N:N.SO_3Na + H_2 = C_6H_5.NH.NH.SO_3Na.$$

(Phenylhydrazidosulfosaures Natrium)

$$C_6H_5.NH.NH.SO_3Na + HCl + H_2O = C_6H_5.NH.NH_2.HCl + NaHSO_4.$$

(Salzsaures Phenylhydrazin)

Darstellung:

50 g Anilin,
190 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,124,
135 + 75 ccm Wasser,
37,5 g Natriumnitrit,
(170 g) Natriumsulfit.

Zu einer mit Eis abgekühlten Lösung von 50 g Anilin in 190 g Salzsäure (1,124 spez. Gew.) und 135 ccm Wasser setzt man in ziemlich raschem Tempo 37,5 g Natriumnitrit, gelöst in der doppelten Menge Wasser, und giesst die so bereitete Lösung von Diazobenzolchlorid sofort unter stetem Umrühren und in kleinen Portionen in eine gesättigte und durch Eis gut gekühlte Lösung von neutralem Natriumsulfit [1]) ($2\frac{1}{2}$ Moleküle Na_2SO_3 auf 1 Molekül $C_6H_5NH_2$). Die Lösung färbt sich hierbei zuerst schwach gelb, dann orange und schliesslich intensiv rotgelb, und nach einiger Zeit scheidet sich gelbes benzoldiazosulfosaures Natrium ab.

Das ausgeschiedene benzoldiazosulfosaure Salz wird durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade grösstenteils wieder gelöst, die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure angesäuert, die warme Lösung bis zur völligen Entfärbung mit Zinkstaub versetzt und heiss filtriert. Dem siedend heissen Filtrate (phenylhydrazidosulfosauren Natrium) setzt man dann sogleich etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens rauchender Salzsäure zu; die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer schwach braun gefärbten Krystallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin, das, nach dem Erkalten von der Mutterlauge [2]) durch Absaugen und Abpressen befreit, zur Isolierung der freien Base mit Natronlauge zersetzt wird.

Man löst zu diesem Zwecke das Salz in einer geringen Menge heissen Wassers, fügt konzentrierte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt hierbei im Scheidetrichter tüchtig durch. Die Base scheidet sich als

---

[1]) Zur Darstellung dieser Lösung kann die im Handel zu habende, ungefähr 40 Prozent $NaHSO_3$ enthaltende Natriumbisulfitlösung dienen, welche man mit der erforderlichen Menge Natronlauge neutralisiert. Oder man geht von der nötigen Quantität Aetznatron aus, löst dasselbe in Wasser, sättigt die Hälfte der Lösung mit Schwefeldioxyd (was man am sichersten durch Kontrolle der Gewichtszunahme nachweist) und fügt die andere Hälfte der Lösung zu. Ueber Entwickelung von Schwefeldioxyd vergl. S. 142, Anm.

[2]) Beim Eindampfen der salzsauren Mutterlaugen auf ein kleines Volumen erhält man noch eine zweite Krystallisation, welche mit der ersten vereinigt wird.


Digitized by Google

rötlichbraun gefärbtes Oel ab. In Aether aufgenommen, bleibt sie nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ölig und dunkel gefärbt zurück; sie wird mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat scharf getrocknet, von demselben abgegossen und über freier Flamme destilliert. Nach Entfernung der letzten Spuren Alkohol und Aether steigt das Quecksilber rasch auf 200°, und der bis 240° übergehende Anteil besteht der Hauptmenge nach aus Phenylhydrazin. Bei der Destillation entweichen gewisse Mengen Ammoniak, welche das Schwanken des Siedepunktes veranlassen und von der Zersetzung komplizierter, in der Rohbase enthaltener Substanzen herrühren. Das von dem Destillat absorbierte Ammoniak entfernt man durch Aufbewahren der Base über Schwefelsäure im Vakuum. Die zweite Destillation liefert dann ein innerhalb einiger Grade (225—240°) siedendes Produkt von fast reinem Phenylhydrazin. Durch Vornahme der zweiten Destillation unter vermindertem Druck (vergl. Fig. 19) oder durch starkes Abkühlen und Abgiessen des flüssig gebliebenen Anteils von den ausgeschiedenen Krystallen kann man das Phenylhydrazin noch weiter reinigen [1]). — 50 g Anilin geben durchschnittlich 38—40 g Hydrazin, so dass die Ausbeute an durch einmalige Destillation gereinigtem Phenylhydrazin bei Versuchen im kleinen 67 bis 70 Prozent der theoretischen Menge beträgt.

II. Chemischer Vorgang bei der Darstellung [2]) nach V. Meyer und Lecco:

$$C_6H_5.N:N.Cl + 2SnCl_2 + 4HCl = C_6H_5.NH.NH_2.HCl + 2SnCl_4.$$

(Diazobenzolchlorid) (Salzsaures Phenylhydrazin)

Darstellung:

20 g Anilin,
170 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19,

---

[1]) Ueber die vollständige Reinigung vergl. Ber. (1893) **26**,19.
[2]) Vergl. V. Meyer und P. Jacobson, Organische Chemie (1894) II, 305.

Digitized by Google

20 g Natriumnitrit,
100 ccm Wasser,
120 g krystallisiertes Zinnchlorür,
100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19).

20 g Anilin werden unter Umrühren in 170 ccm rauchende Salzsäure (spez. Gew. 1,19), welche sich in einem Becherglase befinden, gegossen. Durch Einstellen in zerstossenes Eis kühlt man den entstandenen Brei von salzsaurem Anilin sorgfältig ab und fügt unter stetem, kräftigen Umrühren langsam eine eiskalte Lösung von 20 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser so lange hinzu, bis eine mit Wasser verdünnte Probe des Gemisches Jodkaliumstärkepapier bläut. Die Temperatur des Gemisches darf während des Diazotierens nie über höchstens 5° steigen; besser ist es, sie noch tiefer zu halten. Die salzsaure Lösung des nunmehr entstandenen Diazobenzolchlorids versetzt man, ohne sie aus dem umgebenden Eise herauszunehmen, unter Umrühren mit einer eiskalten Lösung von 120 g krystallisiertem Stannochlorid in 100 ccm rauchender Salzsäure. Dabei scheidet sich das salzsaure Phenylhydrazin als dicker Krystallbrei ab, der nach einstündigem Stehen abgesaugt und in der oben angegebenen Weise in die Base übergeführt wird.

Eigenschaften:

Monokline, tafelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 17,5°; siedet unter 750 mm Druck bei 241—242° unter geringer Zersetzung, im Vakuum unzersetzt destillierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in konzentrierter Natronlauge. Flüchtig mit Wasserdampf. Färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich dunkelbraun. Starkes Gift, das auch auf der Haut Entzündungen hervorruft (Ann. **255**,$_{221}$).

Reduziert Fehling'sche Lösung (S. 80) schon in der Kälte unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Cuprooxyd, wobei sich Anilin und Benzol bilden (Reaktion ausführen!). Vereinigt sich unter Austritt von Wasser mit Körpern, welche die Aldehyd- oder Ketongruppe ent-

Digitized by Google

halten, so auch mit vielen Zuckerarten zu charakteristischen Verbindungen (Hydrazonen, Osazonen; vergl. bei Benzaldehyd und bei Traubenzucker). Zum Nachweise von Aldehyden und Ketonen dient eine Mischung, welche aus gleichen Volumen Phenylhydrazin und 50prozentiger Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, besteht. Da die Mischung sich leicht oxydiert, ist es zweckmässig, sie vor jedem Versuche frisch zu bereiten. Bei kleineren Versuchen fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl von Tropfen verflüssigten Phenylhydrazins und 50prozentiger Essigsäure (E. Fischer, Ber. [1889] **22**,90, Anm.).

48. Hydrazobenzol: $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5.NH.HN.C_6H_5$, Sym. Diphenylhydrazin.

Litteratur: Alexejew, Zeitschr., N. F. (1868) **4**,497; Calm, Heumann, Ber. (1880) **13**,1181; Moltschanowskij, Ber. (1882) **15**,1575; Bistrzycki, Dissertation (Berlin, 1892), 14; Teichmann, Z. f. angew. Ch. (1893), 67; H. Erdmann, ebenda, 163.

Chemischer Vorgang:

$$2C_6H_5NO_2 + 5Zn + 6H_2O = C_6H_5.NH.HN.C_6H_5 + 5Zn(OH)_2.$$

(Nitrobenzol) (Hydrazobenzol)

Darstellung:

50 g Nitrobenzol,
250 g Alkohol von 90 Gewichtsprozent,
45 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,34,
Zinkstaub.

In einem mit weitem Steigrohr versehenen Rundkolben von etwa 1 Liter Inhalt wird eine Mischung von 50 g Nitrobenzol, 250 g Alkohol (spez. Gew. 0,823) und 45 g konzentrierter Natronlauge (spez. Gew. 1,34) im Wasserbade auf etwa 75° erwärmt. Dazu setzt man Zinkstaub allmählich unter gutem Umschütteln in sehr kleinen Anteilen so lange hinzu, bis die oft ziemlich heftige Reaktion beginnt, die man, falls sie

Digitized by Google

sich bis zum starken Sieden steigert, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser etwas mässigt. Die etwa entweichenden geringen Mengen von Alkohol- und Nitrobenzoldämpfen vermeide man einzuatmen (Digestorium!).

Ist die Reaktion vorüber, so erwärmt man wieder und trägt in der gleichen Weise weiter Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Die alkoholische Lösung wird nun noch heiss schnell abgesaugt, das Filtrat abgekühlt und das ausfallende Hydrazobenzol sofort abgesaugt, mit verdünntem Alkohol etwas ausgewaschen und aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen farbloser Ammoniumsulfidlösung umkrystallisiert. Mit der ersten alkoholischen Mutterlauge des rohen Hydrazobenzols wird inzwischen der Zinkstaub, der noch reichliche Mengen Hydrazobenzol enthält, mindestens zweimal ausgekocht und die erhaltene Lösung, wie oben angegeben, verarbeitet, wobei stets auf die grosse Oxydationsfähigkeit des feuchten Hydrazobenzols Rücksicht zu nehmen ist. Das Auskrystallisieren der heissen Hydrazobenzollösungen soll daher stets in lose verstopften oder mit einem Uhrglase bedeckten Kolben erfolgen und das Trocknen des abgesaugten Hydrazobenzols in evakuierten Exsiccatoren geschehen. Enthält das so gewonnene Produkt noch Asche, so kann man es durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser davon befreien. (Für die Verarbeitung auf Azobenzol unnötig.) — Die Ausbeute ist befriedigend.

Eigenschaften:

Farblose Blättchen von schwachem Geruche. Schmelzpunkt 131°. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt beim Destillieren in Azobenzol und Anilin. (Im Reagensglase mit kleiner Probe ausführen, Anilin nachweisen!) Geht durch oxydierende Mittel, z. B. schon durch den Sauerstoff der Luft, in Azobenzol über, muss daher unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Wird durch Mineralsäuren zu Benzidin umgelagert (s. S. 178).

Digitized by Google

49. Azobenzol: $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5.N = N.C_6H_5$.

Litteratur: Alexejew, Dissertation (Kijew 1867), 30; Täuber, Privatmitteilung, vergl. Ber. (1892) **25**, 1022, Anm.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.NH.HN.C_6H_5 + O = C_6H_5.N:N.C_6H_5 + H_2O.$$

Darstellung:

11,5 g Hydrazobenzol,
160 g Alkohol,
1 ccm konzentrierte Natronlauge.

In einen Rundkolben von etwa ½ Liter Inhalt bringt man 11,5 g Hydrazobenzol, 1 ccm rohe, konzentrierte Natronlauge und etwa 160 g Alkohol und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Korken. Die eine Bohrung trägt einen langen aufsteigenden Kühler (am besten Kugelkühler), durch die andere Bohrung führt ein rechtwinklig gebogenes, weites Glasrohr bis nahe an den Boden des Kolbens. Der Kolbeninhalt wird nun auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt, währenddem durch das Glasrohr ein nicht zu starker Luftstrom hindurchgesaugt oder besser -gedrückt wird. Das Hydrazobenzol geht in Lösung und ist im Laufe von 3—4 Stunden völlig zu Azobenzol oxydiert. Die erhaltene Azobenzollösung ist durch Natriumcarbonat ein wenig getrübt. Destilliert man die filtrierte Lösung bis auf ein geringes Volumen ab, so krystallisiert das Azobenzol beim Erkalten aus. — Die Ausbeute ist nahezu gleich der nach der Theorie möglichen.

Eigenschaften:

Rote Tafeln. Schmelzpunkt 68°. Siedepunkt 295°. Unlöslich in Wasser. 100 Teile einer bei 16° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol enthalten 8,5 Teile Azobenzol. Leicht löslich in Ligroin. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Azobenzol in Benzol krystallisiert es mit einem

Digitized by Google

Molekül Krystallbenzol in roten Prismen, $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_6$, die an der Luft das Benzol wieder verlieren. Azobenzol bildet mit Brom, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff lose Additionsprodukte.

50. Diazoamidobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5$.

Litteratur: Griess, Ann. (1866) **137**,58; Martius, Zeitschr., N. F. (1866) **2**,381; B. Fischer, Wimmer, Ber. (1884) **17**,641, (1887) **20**,1581; Staedel, Bauer, Ber. (1886) **19**,1952; Curtius, Ber. (1890) **23**,3035.

Chemischer Vorgang:

$$2C_6H_5NH_2.H_2SO_4 + 2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2C_6H_5N:N.O.SO_3H + Na_2SO_4 + 4H_2O.$$

(Saures schwefelsaures Anilin) (Diazobenzolsulfat)

$$C_6H_5N:N.O.SO_3H + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5N:N.NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2.H_2SO_4.$$

(Anilin) (Diazoamidobenzol)

Darstellung:

15 g Anilin,
4,5 g rohe, konzentrierte Schwefelsäure,
450 ccm Wasser,
5,4 g Natriumnitrit.

In einem etwa 1 Liter fassenden, starkwandigen Becherglase oder Filtrierstutzen werden 15 g Anilin mit einem Gemische von 4,5 g roher Schwefelsäure und 450 ccm Wasser erwärmt; sobald die klare Flüssigkeit die Temperatur von 27° besitzt, fügt man zu derselben unter Umrühren 5,4 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser. Sollte sich das Gemisch während des Eintragens des Natriumnitrits über 30° erwärmen, so wird es durch Einstellen in Eiswasser gekühlt, so dass die Temperatur während 15 Minuten auf 27—30° bleibt; sinkt sie unter 25° oder steigt sie über 35°, so fällt das Produkt unrein aus.

Sofort nach dem Zusatze des Natriumnitrits färbt sich die Flüssigkeit citronengelb, und es beginnt die Abscheidung des

Digitized by Google

Diazoamidobenzols in Form eines rötlichgelben, flockigen Niederschlages, der sich nach halbstündigem Stehen fast vollständig abgesetzt hat. Derselbe wird abgesaugt, rasch mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf porösen Thontellern aus Alkohol oder Benzol krystallisiert. Aus den mit dem Waschwasser vereinigten Mutterlaugen scheidet sich beim Stehen noch eine kleine Menge von unreinem, braungelb gefärbten Diazoamidobenzol ab. — Die Ausbeute an Diazoamidobenzol beträgt 97—98 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Goldgelbe Blätter. Schmelzpunkt 98°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Aether. Giebt mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme Phenol, Anilin und Stickstoff.

Wenn auch das Diazoamidobenzol viel weniger explosiv als die Diazosalze ist, so ist es doch ratsam, es mit einiger Vorsicht zu handhaben und nur in kleinen Mengen aufzubewahren.

Löst man 0,3 g Diazoamidobenzol in etwa 3 ccm absolutem Alkohol und fügt eine Lösung von Silbernitrat in starkem Alkohol hinzu, so entsteht ein flockiger Niederschlag (rotgelbe Nadeln) von der Formel $C_6H_5N:N.NAg.C_6H_5$.

51. p-Amidoazobenzol: $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5.N:\overset{(1)}{N}.C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2$.

Litteratur: Dale, Caro (1863), vergl. Neues Handwörterbuch **3**,793; Kekulé, Zeitschr., N. F. (1866) **2**,689; Staedel, Bauer, Ber. (1886) **19**,1953.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5N:N.\boxed{NHC_6H_5+H}.C_6H_4NH_2.HCl$$

(Diazoamidobenzol) (Salzsaures Anilin)

$$= C_6H_5N:N.C_6H_4NH_2 + HCl.NH_2.C_6H_5.$$

(Amidoazobenzol)

Die zugesetzte Anilinbase dient nur als Lösungsmittel.

Digitized by Google

Darstellung:

10 g Diazoamidobenzol,
25 g Anilin,
5 g salzsaures Anilin.

10 g Diazoamidobenzol werden in 25 g Anilin gelöst, die braun gefärbte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g trockenem und fein gepulvertem salzsauren Anilin versetzt und das Gemisch etwa 1 Stunde im Wasserbade auf 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol beendet, was man daran erkennt, dass eine mit Salzsäure und Alkohol erwärmte Probe nicht mehr Stickstoff entwickelt. Man mischt nun mit etwas mehr als der zur Bindung sowohl des freien Anilins als auch des entstandenen Amidoazobenzols erforderlichen Menge konzentrierter Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Das Amidoazobenzol scheidet sich hierbei als salzsaures Salz in Form schöner, kirschroter Kryställchen aus, die durch Waschen mit sehr stark verdünnter Salzsäure von der Mutterlauge befreit und aus viel siedendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiert werden; beim Erkalten der Lösung setzen sie sich als blauviolette Nädelchen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. — Zur Darstellung des freien Amidoazobenzols wird das salzsaure Salz mit etwas mehr als der doppelten Gewichtsmenge Alkohol gekocht und so lange konzentriertes Ammoniakwasser tropfenweise hinzugefügt, bis Lösung eingetreten ist. Vermischt man nun die hellbraun gefärbte, alkoholische Lösung vorsichtig mit Wasser, so fällt die Base in gelben Krystallblättchen aus, die erst aus Benzol und dann aus heissem, stark verdünnten Alkohol krystallisiert werden.

Eigenschaften:

Orangegelbe, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 127°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Krystallisiert aus Benzol in feinen, gelben Nadeln von der Formel $C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_6$.

Digitized by Google

Wird durch Zinn und Salzsäure zu Anilin und p-Phenylendiamin reduziert.

Das salzsaure Amidoazobenzol, $C_{12}H_{11}N_3 . HCl$ (Anilingelb), wird durch Wasser dissoziiert. Es färbt in schwach saurer Lösung Wolle und Seide intensiv gelb.

52. β-Naphtolorange:

$$C_{16}H_{11}N_2SO_4Na = \overset{(4)}{SO_3}Na . C_6H_4 . \overset{(1)}{N} : \overset{(1)}{N} . C_{10}H_6 . \overset{(2)}{OH},$$

Orange II, Tropäolin OOO, Mandarin, p-Benzolsulfosäureazo-β-naphtol-Natriumsalz.

Litteratur: Mühlhäuser, D. p. J. (1887) **264**,187; Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl. (1887—90) **2**,222.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4 <\begin{matrix} NH_2 \\ SO_2OH \end{matrix} + NaNO_2 + HCl = C_6H_4 <\begin{matrix} N:N \\ | \\ SO_2 . O \end{matrix}$$

(Sulfanilsäure) (Diazobenzolsulfosäure)

$$+ NaCl + 2 H_2O.$$

$$C_6H_4 <\begin{matrix} N:N \\ | \\ SO_2 . O \end{matrix} + C_{10}H_7ONa = C_6H_4 <\begin{matrix} N:N . C_{10}H_6 . OH \\ SO_2 . ONa \end{matrix} .$$

(Benzolsulfosäureazo-β-naphtol-Natriumsalz)

Darstellung:

23,1 g krystallisiertes sulfanilsaures Natrium,
36,5 g Salzsäure von 25 Prozent,
7,2 g Natriumnitrit,
14,5 g β-Naphtol,
8 g Natriumhydroxyd.

23,1 g sulfanilsaures Natrium (oder ein Gemisch von 17,3 g wasserfreier Sulfanilsäure und 14,3 g krystallisierter Soda) werden in etwa ½ Liter Wasser gelöst, durch Eintragen von Eisstückchen auf ungefähr 10° abgekühlt und mit so viel Salzsäure versetzt, dass auf 1 Mol. sulfanilsaures Natrium 2½ Mol. Chlorwasserstoff vorhanden sind. Bei Verwendung

Digitized by Google

einer 25prozentigen Salzsäure sind 36,5 g derselben erforderlich. Beim Zusatz der Salzsäure wird die Sulfanilsäure in sehr fein verteiltem Zustande ausgeschieden. Lässt man nun eine Lösung von 7,2 g Natriumnitrit (96prozentiges[1]) in etwa der 10fachen Menge Wasser unter kräftigem Umrühren einfliessen, so erhält man eine klare Lösung von Diazobenzolsulfosäure, welche Jodkaliumstärkepapier schwach blau, Congopapier deutlich blau färben soll. Die fertige Diazolösung lässt man aus einem Tropftrichter in dünnem Strahle zu einer etwa 15° warmen Lösung von 14,5 g β-Naphtol und 8 g Natriumhydroxyd in etwa 700 ccm Wasser hinzufliessen.

Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich fast die ganze Menge des gebildeten Farbstoffes in feinen, goldgelben Nadeln aus, die abgesaugt und auf porösem Porzellan getrocknet werden. Durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung zu dem Filtrate lassen sich nur noch sehr geringe Mengen des Farbstoffes „aussalzen". — Die Ausbeute beträgt 33—34 g β-Naphtolorange.

Eigenschaften:

Wasserhaltige, orangegelbe Krystalle, die beim Trocknen ihr Krystallwasser verlieren und in ein scharlachrotes Pulver übergehen. In heissem Wasser mit rotgelber Farbe leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure zur alkoholischen Lösung scheidet sich die freie Sulfosäure in haarfeinen, roten Nadeln ab. Ihr Baryumsalz ist fast unlöslich.

53. Benzolsulfosaures Kalium und Natrium:

$$C_6H_5SO_3K + \frac{1}{2} H_2O \quad \text{bezw.} \quad C_6H_5SO_3Na + H_2O.$$

Litteratur: Mitscherlich, Pog. Ann. (1834) **31**,283, 634; Stenhouse, Ann. (1866) **140**,285; Michael, Adair, Ber. (1877) **10**,585; Gattermann, Ber. (1891) **24**,2121; Moore, Dissertation (Heidelberg 1893), 9.

[1]) Der Gehalt des käuflichen Natriumnitrits an reinem Nitrit ist durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung in sehr verdünnter Lösung zu bestimmen. Das käufliche Präparat enthält 94—98 Prozent reines Nitrit.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

I. $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$
(Benzol) (Benzolsulfosäure)

$2C_6H_5SO_3H + CaCO_3 = (C_6H_5SO_3)_2Ca + H_2O + CO_2.$
(Benzolsulfosaures Calcium)

$(C_6H_5SO_3)_2Ca + K_2CO_3 = 2C_6H_5SO_3K + CaCO_3.$
(Benzolsulfosaures Kalium)

II. $C_6H_5SO_3H + NaCl = C_6H_5SO_3Na + HCl.$
(Benzolsulfosaures Natrium)

Darstellung:

I. *100 g Benzol,*
350 g absolute Schwefelsäure.

Zu 350 g 100prozentiger Schwefelsäure (in der Technik „Schwefelsäuremonohydrat" genannt), welche sich in einem etwa ½ Liter fassenden, weithalsigen Rundkolben befinden, lässt man durch einen aufgesetzten langen Kühler 100 g Benzol langsam hinzutropfen, während der Inhalt des Kolbens mittelst eines Wittschen Rührers[1]) und einer Rabeschen Turbine[2]) fortwährend stark durchgerührt wird (Fig. 29). Die Reaktion geht anfangs unter Selbsterwärmung vor sich, später wird sie durch Erhitzen des Kolbens auf dem Wasserbade unterstützt. Das Eintropfen des Benzols muss derartig geregelt werden, dass sich nie eine grössere Menge davon im Kolben sammelt. Es soll vielmehr, sobald es zutropft, auch gelöst und sulfoniert werden. Nach etwa 1½ Stunden ist die Reaktion beendet.

Das Reaktionsgemisch enthält die Benzolsulfosäure neben reichlichen Mengen überschüssig angewendeter Schwefelsäure. Zur Trennung beider Säuren verdünnt man das Sulfonierungsprodukt mit viel Wasser und neutralisiert es auf dem Wasserbade mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat unter Umrühren.

---

[1]) Ber. (1893) **26**,1696.
[2]) Ber. (1888) **21**,1200.

Digitized by Google

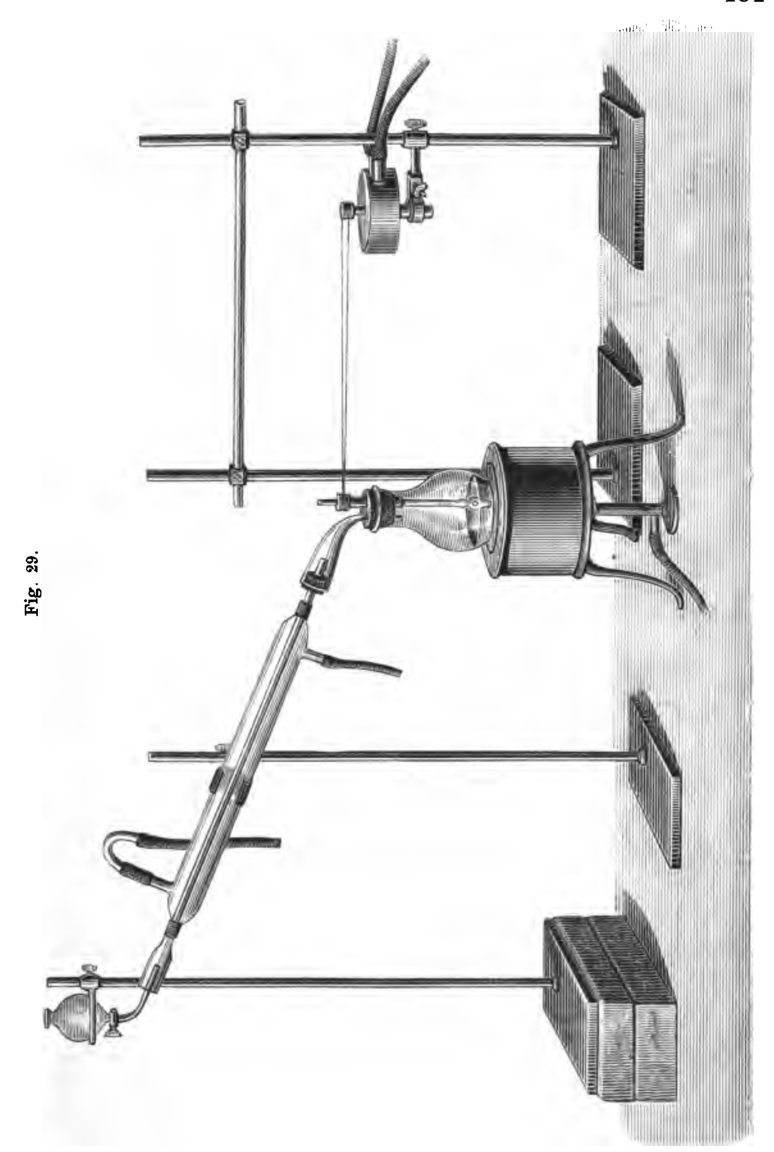


Fig. 29.

Man erhält so sulfosaures Calcium, welches in Lösung bleibt, und nahezu unlöslichen Gips, welcher ausfällt [1]). Da das ent-

[1]) Schärfer als mit Calciumcarbonat ist die Trennung einer Sulfosäure von Schwefelsäure mittelst Baryumcarbonat, da das ausfallende

Digitized by Google

weichende Kohlendioxyd Teilchen der stark sauren Flüssigkeit mit sich fortreisst, führe man die Operation im Digestorium aus, um das Gas nicht einzuatmen. Die wässerige Lösung wird nun durch Filtrieren mit einem Pukallschen Thonfilter (S. 14) oder durch Kolieren in einem Filtriertuche vom Gips getrennt und, nachdem der Gips nochmals mit Wasser ausgekocht ist, auf dem Drahtnetz bis zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte benzolsulfosaure Calcium wird in heissem Wasser gelöst und die nötigenfalls filtrierte Lösung in der Wärme so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung versetzt, bis sie eben anfängt, schwach alkalisch zu reagieren. Das ausgefallene Calciumcarbonat wird abfiltriert (am raschesten wieder mit einem Thonfilter) und die nunmehr benzolsulfosaures Kalium enthaltende Lösung anfangs auf dem Drahtnetz, dann auf dem Wasserbade eingeengt, bis in der Hitze die Abscheidung von Kryställchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit beginnt. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Kaliumsalz in schwach gelblichen Krystallkrusten ab, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder mässig konzentriertem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle farblos erhalten werden. — Die Ausbeute ist gut.

II. *50 g Benzol,*
190 g rauchende Schwefelsäure von 5—7 Prozent Anhydridgehalt.

In einen etwa 200 ccm fassenden Rundkolben, welchem ein weites Kühlrohr aufgesetzt ist, giebt man 190 g rauchende, 5—7 Prozent Schwefeltrioxyd enthaltende Schwefelsäure und lässt im Laufe von 15—20 Minuten allmählich unter häufigem Umschütteln 50 g Benzol hinzutropfen. Damit die Reaktion nicht zu heftig verläuft, lässt man das Benzol nur in dem Masse hinzutropfen, wie es in Lösung geht. Um hierbei die Bildung von m-Disulfosäure zu verhindern, darf man die Tem-

---

Baryumsulfat ganz unlöslich ist. Jedoch ist das Baryumsalz erheblich teurer als das Calciumsalz.

Digitized by Google

peratur nicht über 50° steigen lassen, was man durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser erreicht. Ist alles Benzol gelöst, so lässt man das Reaktionsgemisch erkalten und dann aus einem Tropftrichter in das dreifache Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung, die sich in einem Becherglase befindet, tropfen, wobei man häufig umrührt und das Becherglas von aussen mit kaltem Wasser kühlt. Dabei erstarrt die Flüssigkeit entweder sofort oder beim Stehen und beim Reiben der Glaswandung mit einem scharfkantigen Glasstabe zu einem dicken Brei von benzolsulfosaurem Natrium. Ist die Krystallabscheidung beendet, so saugt man das abgeschiedene Salz ab, wäscht es mit gesättigter Kochsalzlösung aus, drückt es auf dem Trichter mit einer Mörserreibkeule zusammen, presst es auf unglasiertem Porzellan möglichst gut ab und trocknet es bei 110—120°. Dieses Rohprodukt enthält noch Kochsalz und etwas Diphenylsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$. Um es davon zu befreien, krystallisiert man es aus siedendem absoluten Alkohol um, in welchem das Kochsalz unlöslich ist. Das Diphenylsulfon bleibt in der alkoholischen Mutterlauge. — Die Ausbeute an benzolsulfosaurem Natrium ist sehr gut.

Die erstere Methode ist zur Abscheidung reiner sulfosaurer Salze allgemein anwendbar, jedoch ziemlich zeitraubend. Viel bequemer und schneller kann man nach der zweiten Methode zu hinlänglich reinen sulfosauren Salzen gelangen, doch nicht in allen Fällen.

Eigenschaften:

Benzolsulfosaures Kalium krystallisiert aus Wasser in glänzenden, blendend weissen Blättchen, aus Alkohol in dicht verwachsenen Nadeln. Hält ½ Mol. Krystallwasser (aus verdünntem Alkohol). Benzolsulfosaures Natrium krystallisiert aus Alkohol in prächtigen Blättern. Hält 1 Mol. Krystallwasser (aus verdünntem Alkohol).

Digitized by Google

54. Benzolsulfochlorid: $C_6H_5SO_2Cl$.

Litteratur: Gerhardt. Chiozza, Ann. (1853) **87**,299; Otto, Zeitschr., N. F. (1866) **2**,106.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5SO_3Na + PCl_5 = C_6H_5SO_2Cl + POCl_3 + NaCl.$$

(Benzolsulfosaures Natrium) (Benzolsulfochlorid)

Darstellung:

32 g rohes benzolsulfosaures Natrium,
45 g Phosphorpentachlorid.

32 g nach der vorigen Vorschrift hergestelltes, bei 120° getrocknetes, rohes benzolsulfosaures Natrium werden fein pulverisiert und zur Entfernung des beigemengten Diphenylsulfons mit 50—60 ccm Aether am Rückflusskühler erwärmt, wobei das Sulfon in Lösung geht. Die warme, ätherische Lösung wird abfiltriert [1]), das Salz mit Aether nachgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Das so gereinigte Salz (oder 30 g des aus Alkohol umkrystallisierten, bei 120° getrockneten Salzes) wird in einem trockenen Rundkölbchen mit 45 g gepulvertem Phosphorpentachlorid (Pulvern und Abwägen im Digestorium! Dämpfe nicht einatmen!) unter einem gut ziehenden Abzuge zusammengebracht und auf dem Wasserbade etwa 1/2 Stunde lang erwärmt, wobei sich die Mischung verflüssigt. Das Reaktionsprodukt lässt man darauf erkalten und giesst es im Digestorium in kleinen Anteilen in etwa 1/4 Liter kaltes Wasser, mit dem man es zur Zersetzung der Phosphorchloride unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen lässt. Dann nimmt man das ölig ausgeschiedene Benzolsulfochlorid im Scheidetrichter mit Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid, giesst davon ab, destilliert den Aether aus dem Wasserbade

[1]) Man kann daraus das Sulfon gewinnen, indem man den Aether abdestilliert und den geringen Rückstand aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Schmilzt bei 129°.


Digitized by Google

ab und reinigt den Rückstand durch Destillation unter stark vermindertem Druck (vergl. Fig. 19). — Die Ausbeute ist befriedigend.

Eigenschaften:

Farbloses Oel von unangenehmem Geruche. Erstarrt bei 0° zu grossen, rhombischen Krystallen, die bei 14,5° schmelzen. Siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 246 bis 247°, bei 10 mm Druck unzersetzt bei 120°. Spez. Gew. 1,378 bei 23°. Löst sich nicht in Wasser und wird davon in der Kälte kaum angegriffen. Leicht löslich in Alkohol; bildet damit bei längerem Stehen Benzolsulfosäureäthylester, $C_6H_5SO_2OC_2H_5$. Liefert mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat schön krystallisierendes Benzolsulfonamid. Dient zur Unterscheidung der drei Klassen von Aminen (nach Hinsberg, Ber. [1890] **23**,2963), indem es primäre Amine in alkylierte Benzolsulfonamide überführt, welche in Alkali löslich sind, dagegen mit sekundären Aminen in Alkali unlösliche dialkylierte Amide liefert und mit tertiären Aminen überhaupt nicht reagiert. So auch eine leichte Trennung der drei Klassen von Aminbasen ausführbar (Genaueres a. a. O.).

55. Phenol: $C_6H_6O = C_6H_5OH$,
Benzophenol, Carbolsäure.

Litteratur: Wurtz, Compt. rend. (1867) **64**,749; Kekulé, ebenda 752; Dusart, ebenda 859; Degener, J. pr. Ch., N. F. (1878) **17**,394.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Benzolsulfosaures Kalium)}}{C_6H_5SO_3K} + 2KOH = \underset{\text{(Phenolkalium)}}{C_6H_5OK} + K_2SO_3 + H_2O.$$

$$C_6H_5OK + HCl = \underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5OH} + NaCl.$$

Darstellung:

75 g benzolsulfosaures Kalium,
150 g Kaliumhydroxyd,
etwa 5 ccm Wasser.

Digitized by Google

150 g zerkleinertes Aetzkali (nicht Aetznatron) werden mit einer zur Auflösung hinreichenden Menge Wasser (etwa 5 ccm) in einer geräumigen Nickelschale oder silberplatierten Kupferschale über freier Flamme (am besten einem Kranzbrenner mit nicht zu hohen Flämmchen) geschmolzen und unter Umrühren mit einem Nickel- oder Silberspatel auf 320—330°[1]) gebracht. Da das geschmolzene Kali oft spritzt, ist es unbedingt nötig, die Hände durch starke Handschuhe oder ein umgewickeltes Handtuch zu schützen und zum Schutze der Augen die Operation in einem Digestorium vorzunehmen, dessen Vorderscheibe man so weit herunterzieht, dass spritzendes Kali die Augen nicht treffen kann. Kann man so nicht im Digestorium arbeiten, so bediene man sich einer Schutzbrille.

In die heisse Schmelze trägt man nun möglichst rasch 75 g wasserfreies und sehr fein gepulvertes benzolsulfosaures Kalium ein, wobei man fortwährend umrührt. Anfangs fest und gelblich gefärbt, wird die Masse während des Erhitzens bald weich; man fährt mit dem Erhitzen bei 320—330° fort, bis die Masse dünnflüssig geworden ist[2]), lässt dann erkalten, löst den Schaleninhalt in Wasser, versetzt die rotbraun gefärbte, alkalische Flüssigkeit in einem Kolben mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und nimmt das dabei als dunkel gefärbtes, obenauf schwimmendes Oel abgeschiedene Phenol in Aether auf. Die ätherische Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und dann rektifiziert. Nach dem Abdestillieren des

---

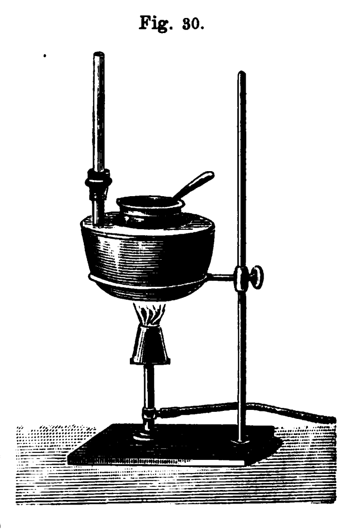
[1]) Das Thermometer, mit welchem man die Temperatur misst, steckt in einer engen Kupfer- oder Nickelhülse, die so viel Paraffin enthält, dass der Quecksilbercylinder des Thermometers davon umgeben wird.

[2]) Im allgemeinen kann man den Eintritt der Reaktion bei Kalischmelzen von Sulfonaten daran erkennen, dass ein mit einem Glasstabe entnommenes Pröbchen der Schmelze auf einem Uhrglase beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure stark nach Schwefeldioxyd (hier auch noch nach Phenol) riecht. Ist das entstandene Phenol in Wasser unlöslich (hier nicht), so scheidet es sich dabei flockig aus. An der Menge des von Zeit zu Zeit aus verschiedenen Proben so ausgeschiedenen Phenols hat man einen ungefähren Anhalt für den Fortgang der Reaktion.

Digitized by Google

Aethers aus dem Sicherheitswasserbade steigt das Thermometer rasch auf 170°, und zwischen 175—190° geht das rohe Phenol als schwach gefärbtes Liquidum über, welches bei niederer Temperatur in einer Kältemischung fast ganz erstarrt. Die geringe Menge Mutterlauge wird abgegossen und die farblose Krystallmasse noch einmal destilliert, wobei sie zwischen 180 bis 182° siedet. Ausbeute etwa 24 g.

Fig. 30.



In sehr bequemer Weise kann man diese Kalischmelze auch in dem Apparate von Liebermann (Ber. [1888] **21**, 2528) (Fig. 30) ausführen, indem man die Nickelschale im Dampfe von siedendem, käuflichen Anthracen (Siedepunkt 351°) erhitzt. Man braucht dabei — da die Schmelze hierbei nicht verkohlen kann — nur selten umzurühren und kann die Schmelze ziemlich sich selbst überlassen.

Eigenschaften:

Farblose, prismatische Krystalle von charakteristischem Geruche. Schmelzpunkt 42½—43°. Siedepunkt 183°. In 15 Teilen Wasser von 16—17° löslich. Die Löslichkeit nimmt gegen 80° schnell zu, so dass bei 84° beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar sind. Hygroskopisch. Wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. In wässerigen Aetzalkalien, auch in Ammoniak, sehr leicht löslich (unter Phenolatbildung), in kalten wässerigen Alkalicarbonaten nicht mehr als in Wasser löslich (keine Phenolatbildung). Giftig; wirkt stark ätzend auf die Haut.

Die wässerige Lösung des Phenols färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchloridlösung (vergl. S. 39, Anm.) violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol purpurrot gefärbt. Selbst in sehr verdünnten,

Digitized by Google

wässerigen Phenollösungen ruft Bromwasser einen gelblich-weissen, flockigen Niederschlag hervor, der die Formel $C_6H_2Br_4O$ besitzt.

56. o- und p-Nitrophenol:

$$C_6H_5NO_3 = C_6H_4<^{OH\ (1)}_{NO_2\ (2)} \text{ und } C_6H_4<^{OH\ (1)}_{NO_2\ (4)}.$$

Litteratur: Hofmann, Ann. (1857) **103**,347; Schmitt, Cook, vergl. Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie (1867) **3**,40; Salkowski, Ann. (1874) **174**,280; Goldstein, Ber. (1878) **11**,1943; Neumann, Ber. (1885) **18**,3320; Kollrepp, Ann. (1886) **234**,2.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5.OH} + HNO_3 = \underset{\text{(Nitrophenol)}}{C_6H_4<^{OH}_{NO_2}} + H_2O.$$

Darstellung:

100 g Phenol,
180 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,386,
400 ccm Wasser.

Zu einem durch kaltes Wasser abgekühlten Gemisch von 180 g Salpetersäure (1,386 spez. Gew.) und 400 ccm Wasser, das sich in einer etwa 1½ Liter fassenden Kochflasche befindet, giebt man allmählich, in kleinen Portionen, unter gutem Umschütteln 100 g käufliches, geschmolzenes Phenol[1]). Die Flüssigkeit färbt sich schon bei Zusatz der ersten Portionen tief braun bis schwarz und ein schwarzbraun gefärbtes, schweres Oel scheidet sich aus. Nachdem alles Phenol hinzugesetzt, lässt man das Ganze, ohne weiter abzukühlen, unter zeitweisem Umschütteln 12—24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich alles Oel am Boden des Gefässes angesammelt und kann durch vorsichtiges Dekantieren und durch mehr-

[1]) Um aus Flaschen, in welchen geschmolzenes Phenol wieder erstarrt ist, dasselbe herauszuschmelzen, lasse man sie (offen) bis an den Hals in ein Wasserbad tauchen, so dass sie den Boden des Bades nicht berühren, und erwärme das Bad allmählich.


Digitized by Google

maliges Waschen mit Wasser von der Salpetersäure befreit werden.

Man übergiesst das Reaktionsprodukt, welches aus einem Gemenge der o- und der p-Verbindung besteht, mit Wasser und unterwirft es behufs Trennung der beiden Isomeren der Destillation mit Wasserdampf (vergl. Fig. 25). In der kalt gehaltenen Vorlage sammelt sich alles o-Nitrophenol, rein und frei von p-Nitrophenol, in Form eines gelb gefärbten, aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallkuchens an. Meistens erstarrt es jedoch schon im Kühlrohr und kann dasselbe leicht verstopfen; in diesem Falle wird das Kühlwasser abgestellt, bis alles Nitrophenol in der Röhre geschmolzen und abdestilliert ist, und darauf der Kühler wieder in Wirkung gesetzt.

Wenn sich aus dem Destillate beim Abkühlen einer Probe kein o-Nitrophenol mehr abscheidet, wird die Vorlage gewechselt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Destillat noch eine gelbe Farbe besitzt, um das hinterbleibende p-Nitrophenol von den letzten Resten des o-Isomeren zu befreien. Das wässerige Destillat wird von dem ausgeschiedenen, festen o-Nitrophenol abgegossen oder abfiltriert, dieses zerkleinert, durch Abdrücken auf unglasiertem Porzellan von der Hauptmenge des anhaftenden Wassers befreit und durch Liegenlassen an der Luft im Digestorium getrocknet. Es ist vollkommen rein, kann aber durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in eine schönere Form (lange, glänzende Nadeln) gebracht werden.

Es lohnt nicht, die in den letzten Destillaten enthaltenen sehr geringen Mengen von o-Nitrophenol, welche sich beim Abkühlen nicht mehr ausscheiden, auf anderem Wege zu gewinnen.

In dem Destillationsrückstand findet sich das p-Nitrophenol, noch gemengt mit schwarzen, harzigen Nebenprodukten; von diesen befreit man es am leichtesten durch Behandlung mit heisser, mässig konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle. Hierbei bleiben die schwarzen Schmieren zurück und können durch Dekantieren leicht fortgeschafft werden.

Digitized by Google

Beim Erkalten der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich das p-Nitrophenol in grauweiss gefärbten Nadeln ab, die durch mehrmalige Krystallisation aus demselben Lösungsmittel farblos erhalten werden.

Man gewinnt so im Durchschnitt etwa 35 g o-Nitrophenol und etwa 25 g p-Nitrophenol. Das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Isomeren entstehen, hängt von der Reaktionstemperatur ab; in der Wärme bildet sich mehr die o-, in der Kälte vorwiegend die p-Verbindung.

Eigenschaften:

o-Nitrophenol.	p-Nitrophenol.
Schwefelgelbe Prismen. Schmelzpunkt 45°. Siedepunkt 214°. Riecht eigentümlich.	Farblose, monokline Prismen. Schmelzpunkt 115°. Geruchlos.
In kaltem Wasser wenig, reichlich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich.	In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht löslich.
Flüchtig mit Wasserdampf.	Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

Die Nitrophenole bilden schon mit kalten Alkalicarbonatlösungen Phenolate, verhalten sich hierbei also wie Säuren. Das in überschüssiger Natronlauge unlösliche p-Nitrophenolnatrium, $C_6H_4(NO_2)ONa + 4H_2O$, kann zur Isolierung des p-Nitrophenols aus dem schwarzen, schmierigen Rückstande der Dampfdestillation (bei der Darstellung) dienen.

57. **Chinon:** $C_6H_4O_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup\!\!\!= O \ (1) \\ \diagdown\!\!\!= O \ (4)\end{matrix}$ und **Hydrochinon:** $C_6H_6O_2 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup OH \ (1) \\ \diagdown OH \ (4)\end{matrix}$.

Litteratur: Wöhler, Ann. (1843) **45**,354; Hofmann, Jahresb. f. 1863, 415; Ekstrand, Ber. (1878) **11**,713; Nietzki, Ann. (1882) **215**,127, Ber. (1886) **19**,1467; Seyda, Ber. (1883) **16**,687; Schniter, Ber. (1887) **20**,2283.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

Die Oxydation des Anilins zu Chinon ist ein komplizierter Vorgang, der sich durch eine einfache Gleichung nicht ausdrücken lässt.

Die Reduktion des Chinons zu Hydrochinon erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Chinon)}}{C_6H_4O_2} + SO_2 + 2\,H_2O = \underset{\text{(Hydrochinon)}}{C_6H_4(OH)_2} + H_2SO_4.$$

Darstellung:

50 g Anilin,
400 g konzentrierte Schwefelsäure,
1500 ccm Wasser,
150 g Kaliumbichromat.

In einem Gemische von 400 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 1/2 Liter Wasser, das sich in einem etwa 3 Liter fassenden Rundkolben oder starkwandigen Becherglase befindet, löst man 50 g käufliches Anilin und trägt in die auf 5—10° abgekühlte Lösung des so gebildeten schwefelsauren Anilins sehr langsam und in Anteilen von etwa 1 g unter stetem, tüchtigen Umschütteln oder Umrühren mittelst einer Turbine (wie in Fig. 29) zuerst 50 g sehr fein gepulvertes, am besten gesiebtes Kaliumbichromat ein. Man lässt das Gemisch nun über Nacht stehen und fügt erst jetzt weitere 100 g Bichromat in gleicher Weise allmählich hinzu.

Statt des Kaliumbichromats lässt sich auch das entsprechende Natriumsalz anwenden, das, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, auch ganz allmählich und in der gleichen Weise wie das Kaliumsalz hinzugegeben wird. Zuerst scheidet sich grünes Anilinschwarz aus, dessen Farbe gegen Ende der Operation in ein tiefes Violettschwarz umschlägt. Nach weiterem Zusatz des Bichromats verschwindet der vorhandene Niederschlag zum grössten Teil, und man erhält eine trübe, braune Flüssigkeit, in welcher das gebildete Chinon neben Chinhydron zum Teil gelöst, zum Teil suspendiert ist.

Digitized by Google

Um eine ergiebige Ausbeute an Chinon resp. Hydrochinon zu erzielen, ist es notwendig, dass die Temperatur des Gemisches nicht merklich über Zimmertemperatur steigt; der Versuch gelingt am besten, wenn man bei 5—10° (Abkühlung durch Einstellen des Gefässes in Eis) arbeitet. Ist alles Bichromat eingetragen, so lässt man das Gemisch noch einige Stunden stehen und schüttelt, wenn es sich um die Darstellung von Chinon handelt, direkt wiederholt mit viel Aether aus. Ein starkes Schütteln ist dabei zu vermeiden, da die in der Flüssigkeit suspendierten festen Körper leicht zur Bildung einer Emulsion Veranlassung geben, aus welcher sich die Aetherschicht nur sehr unvollständig abscheiden lässt. Hat sich eine Emulsion doch gebildet, so fügt man einige Kubikcentimeter Alkohol hinzu, wodurch die Trennung der beiden Schichten erleichtert wird. — Um nicht zu viel Aether zu verbrauchen, destilliert man ihn jedesmal nach dem Ausschütteln von dem gelösten Chinon aus dem Sicherheitswasserbade ab und verwendet das Destillat zum nächsten Ausschütteln. Nach dem Abdestillieren der filtrierten Aetherschichten bleibt das Chinon als krystallinische, braungelbe, noch durch Chinhydron verunreinigte Masse zurück, deren Gewicht dem der angewandten Base annähernd gleich kommt, nämlich etwa 94—96 Prozent vom Gewicht des Anilins beträgt.

Völlig rein, von goldgelber Farbe erhält man das Chinon, wenn man es in einen mit absteigendem Kühler und Vorlage verbundenen Kolben bringt und, ohne es mit Wasser zu übergiessen, einen starken Wasserdampfstrom herüberleitet, mit welchem das Chinon leicht übergeht. — Man erhält so ungefähr 48 g rohes Chinon und nach der Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf etwa 42 g reines Produkt.

Arbeitet man auf Hydrochinon, so leitet man nach dem Eintragen des Bichromats so lange Schwefeldioxyd [1]) in

[1]) Das Schwefeldioxyd wird in nebenstehendem Apparate (Fig. 31) aus Kupfer und roher Schwefelsäure dargestellt.

Der Entwickelungskolben ist zu 1/3 mit Kupferdrehspänen angefüllt; man giebt so viel Schwefelsäure hinzu, dass das Kupfer nicht ganz von derselben bedeckt ist, erhitzt vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicke-

Digitized by Google

die braun gefärbte Flüssigkeit, bis nach längerem Stehen ein deutlicher Ueberschuss des Gases wahrnehmbar ist, und entzieht der filtrierten Lösung das Reduktionsprodukt mit Aether.

Beim Abdestillieren des Aethers bleibt das Hydrochinon noch schwach braun gefärbt zurück und wird durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Tierkohle gereinigt, wobei es in farblosen Prismen krystallisiert. — Beim Hydrochinon ist die Ausbeute häufig etwas niedriger als beim Chinon, welches sich leichter aus wässeriger Lösung mit Aether ausschütteln lässt, als das Hydrochinon.

Eigenschaften:

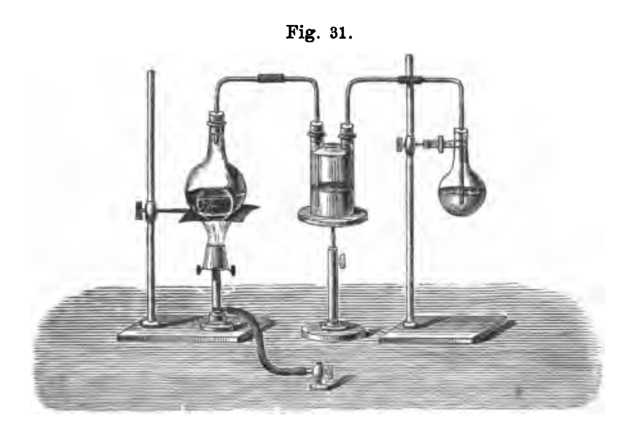
Chinon.	Hydrochinon.
Goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt 116°. Sublimier-	Farblose hexagonale Prismen (stabile Form) aus wässe-

---

lung und regelt die weitere Wärmezufuhr dergestalt, dass der Kolbeninhalt nicht übersteigt.

Auch kann man Schwefeldioxyd in sehr regelmässigem Strome entwickeln, wenn man konzentrierte Schwefelsäure zu der käuflichen, kon-

Fig. 31.



zentrierten Lösung von Natriumbisulfit hinzutropfen lässt. — Gleich vielen anderen Gasen kommt auch das Schwefeldioxyd jetzt verflüssigt in eisernen Cylindern in den Handel (vergl. S. 75, Anm.).

Digitized by Google

bar, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.	riger Lösung, monokline Blättchen (labile Form) durch Sublimation. Schmelzpunkt 169°.
Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; in Alkohol und Aether leicht löslich.	In 17 Teilen Wasser von 15° löslich; wird leicht von Alkohol und Aether, sehr schwer von kaltem Benzol aufgenommen.
Liefert bei der Reduktion Hydrochinon.	Liefert bei der Oxydation (schon mit Ferrichlorid) Chinon. Reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte, Silbernitratlösung beim Erwärmen.
Bildet mit salzsaurem Hydroxylamin Chinonmono- und -dioxim.	Bildet mit Hydroxylamin in salzsaurer Lösung Chinondioxim.

58. o- und p-Oxybenzaldehyd:

$$C_7H_6O_2 = C_6H_4{<}^{CHO}_{OH} \begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}(1)\\(4)\end{matrix}.$$

Litteratur: Reimer, Ber. (1876) **9**, 423; Reimer, Tiemann, ebenda 824; Tiemann, Herzfeld, Ber. (1877) **10**, 63, 213.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Phenol)}}{C_6H_5OH} + \underset{\text{(Chloroform)}}{CHCl_3} + 4NaOH = \underset{\text{(Oxybenzaldehydnatrium)}}{C_6H_4{<}^{CHO}_{ONa}} + 3NaCl + 3H_2O.$$

Darstellung:

50 g Phenol,
75 g Chloroform,
100 g Natriumhydroxyd,
170 ccm Wasser.

In eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 50 g Phenol in Natronlauge (100 g Natriumhydroxyd, 170 ccm Wasser),

Digitized by Google

die sich in einem etwa 1/2 Liter fassenden, mit langem Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, lässt man durch die Kühlröhre allmählich, in kleinen Anteilen, unter öfterem Umschütteln 75 g Chloroform einfliessen. Es tritt sogleich Reaktion ein; die Temperatur steigt beträchtlich, und die anfangs grünlichgelbe Flüssigkeit färbt sich vorübergehend violett und zuletzt orangerot. Nachdem alles Chloroform hinzugegeben, führt man die Einwirkung durch ein- bis zweistündiges Kochen zu Ende, destilliert noch vorhandenes Chloroform aus dem Wasserbade ab, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion und leitet in die Flüssigkeit Wasserdampf ein. Dabei geht mit dem unangegriffenen Phenol der Salicylaldehyd (Ortho-Oxybenzaldehyd) in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich Oeltropfen im Kühlrohr nicht mehr zeigen. Um den Salicylaldehyd von dem gleichzeitig destillierten Phenol zu trennen, nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die durch teilweises Abdestillieren des Aethers (auf dem Wasserbade) eingeengte, ätherische Lösung mit einer frisch bereiteten, konzentrierten Natriumbisulfitlösung längere Zeit kräftig durch. Hierbei liefert der Salicylaldehyd eine in feinen Blättchen krystallisierende Verbindung $\left(C_6H_4<^{CH(OH).SO_3Na}_{OH}\right)$, die man durch Absaugen [1]), Auswaschen mit Alkohol und Abpressen von dem gelöst bleibenden Phenol befreit und mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme zersetzt. Der abgeschiedene Salicylaldehyd wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels rektifiziert.

Neben Salicylaldehyd entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf eine stark alkalische Phenollösung gleichzeitig der isomere Para-Oxybenzaldehyd, der bei der Destillation des angesäuerten Reaktionsproduktes mit Wasserdampf im Siedekolben zurückbleibt.

---

[1]) Eine Probe des ätherischen, von Waschalkohol noch freien Filtrates darf beim Schütteln mit etwas Bisulfitlösung keine Krystalle mehr abscheiden.

Digitized by Google

Zu seiner Abscheidung filtriert man die heisse, gelbrot gefärbte Flüssigkeit von dem in ihr suspendierten, dunkelroten Harze durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter ab, extrahiert das Filtrat mit Aether und reinigt den durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnenen rohen Aldehyd (sternförmig gruppierte, gelbliche Nädelchen) durch Krystallisation aus heissem Wasser. — 50 g Phenol liefern 11,5 g reinen Salicylaldehyd und etwa 2 g p-Oxybenzaldehyd, d. h. etwa 20 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

Eigenschaften:

Salicylaldehyd.	p-Oxybenzaldehyd.
Farbloses, angenehm riechendes Oel. Erstarrt bei −20°. Siedepunkt 196°. Spez. Gew. 1,1725 bei 15°.	Farblose Nadeln v. Schmelzpunkt 116°. Sublimierbar.
In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.	Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol und Aether.
Flüchtig mit Wasserdampf.	Nicht flüchtig mit Wasserdampf.
Wird durch Eisenchloridlösung intensiv violett gefärbt.	Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach violett.
Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer schwer löslichen, krystallinischen Doppelverbindung.	Giebt mit Natriumbisulfit eine leicht lösliche Doppelverbindung.

59. Benzylchlorid: $C_7H_7Cl = C_6H_5.CH_2Cl$.

Litteratur: Cannizzaro, Ann. (1855) **96**,246; Beilstein, Geitner, Ann. (1866) **139**,332; Lauth, Grimaux, Ann. (1867) **143**,80; H. Caro in Erlenmeyers Lehrbuch d. organ. Chemie, II. Teil, **1**,365; Schramm, Ber. (1885) **18**,608.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Toluol)}}{C_6H_5.CH_3} + 2Cl = \underset{\text{(Benzylchlorid)}}{C_6H_5.CH_2Cl} + HCl.$$

Digitized by Google

Darstellung:

100 g Toluol.

In gelinde siedendes Toluol (100 g vom Siedepunkt 110°), das sich in einer tarierten, etwa 300 ccm fassenden und mit langem Rückflusskühler verbundenen, tubulierten Retorte befindet, leitet man im Digestorium, am besten unter Mitwirkung des Sonnen- oder hellen Tageslichtes so lange trockenes Chlorgas (S. 43) in ziemlich starkem Strome ein, bis der Retorteninhalt eine Gewichtszunahme von 36—37 g erfahren hat. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei schwach gelb, und Chlorwasserstoff entweicht aus dem oberen Ende des Kühlers.

Nach beendeter Einwirkung wird das Reaktionsprodukt unter Anwendung einer Wurtzschen Sideröhre oder im Ladenburgschen Kolben (Fig. 15) der fraktionierten Destillation unterworfen; anfangs geht noch unverändertes Toluol (etwa 6,5 g) über, dann folgt eine bei 158—188° siedende Fraktion, die den Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes ausmacht und das gebildete Benzylchlorid enthält (ca. 113 g); was über 188° destilliert, besteht aus einem Gemenge chlorreicherer Produkte (etwa 11,5 g), Benzalchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, und hauptsächlich Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$. Aus der von 158—188° siedenden Fraktion lässt sich durch Rektifikation ein zwischen 176—181° destillierendes Produkt (ca. 100 g) gewinnen, welches als fast reines Benzylchlorid gelten und zu weiteren Versuchen benutzt werden kann. — Die Ausbeute an Benzylchlorid beträgt etwa 66 Prozent der theoretisch berechneten.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, deren Dämpfe die Augen zu Thränen reizen. Ruft auf zarten Hautstellen Rötung und Entzündung hervor. Siedepunkt 178°, spez. Gew. 1,113 bei 15°. Giebt bei längerem Kochen mit der 30fachen Menge Wasser Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$, und Salzsäure.

Digitized by Google

60. Benzaldehyd: $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$, Bittermandelöl.

Litteratur: Cannizzaro, Ann. (1853) **88**,180; Lauth, Grimaux, Ann. (1867) **143**,80.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.CH_2Cl + H_2O = C_6H_5.CH_2OH + HCl.$$
(Benzylchlorid) (Benzylalkohol)

$$C_6H_5.CH_2OH + O = C_6H_5.CHO + H_2O.$$
(Benzaldehyd)

Darstellung:

50 g Benzylchlorid,
45 g Kupfernitrat,
400 ccm Wasser.

50 g käufliches Benzylchlorid werden mit einer Lösung von 45 g Kupfernitrat (oder 45 g Calciumnitrat oder 60 g Bleinitrat) in 400 ccm Wasser in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von $^3/_4$ Liter Inhalt auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt. Nach 8stündigem Erhitzen ist meist alles Benzylchlorid zersetzt; eine Probe des in der Flüssigkeit suspendierten Oels darf dann nicht mehr den stechenden Geruch des Benzylchlorids zeigen und muss fast frei von Chlor sein. Ein Gehalt an Chlor wird durch Erhitzen einer kleinen Probe des Oels im Reagenscylinder mit einem Kügelchen Natrium, Auflösen der Schmelze in Wasser, Filtrieren, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure und Zusatz von Silbernitrat nachgewiesen.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit des Benzaldehyds durch den Sauerstoff der Luft leitet man während des Erhitzens Kohlendioxyd in langsamem Strome durch den Apparat.

Nach Beendigung der Reaktion wird die Gesamtflüssigkeit mit Aether extrahiert; beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein gelbliches Oel zurück, das zu seiner Reinigung mit einer frischen, gesättigten Lösung von Natriumbisulfit in einem gut schliessenden Gefässe tüchtig durchgeschüttelt wird. Nach mehrstündigem Stehen trennt man die hierbei ausgeschiedene Bisulfitverbindung,

Digitized by Google

$$C_6H_5.CH<^{OH}_{SO_3Na} + \frac{1}{2}H_2O,$$

durch Absaugen, Auswaschen mit sehr wenig Wasser, darauf mit Alkohol und Aether und Abpressen von der Mutterlauge und zersetzt sie, nachdem sie farblos geworden, durch Destillation mit konzentrierter Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure. Dem Destillat entzieht man den Aldehyd durch Extraktion mit Aether und reinigt ihn nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Aethers durch Destillation. — Die Ausbeute beträgt 35—40 Prozent der theoretisch berechneten.

Eigenschaften:

Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 180°. Spez. Gew. 1,0504 bei 15°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sehr leicht oxydabel, muss daher unter Luftabschluss, z. B. in gut verschlossenen, unter Wasser stehenden Gefässen aufbewahrt werden. Verreibt man einige Tropfen Benzaldehyd auf einem Uhrglase und lässt sie an der Luft stehen, so gehen sie in Krystalle von Benzoesäure über. Reduziert Fehlingsche Lösung nicht und bildet mit Ammoniak keine additionelle Verbindung, sondern unter Wasseraustritt Hydrobenzamid, $(C_6H_5CH)_3N_2$. (Unterschied von den aliphatischen Aldehyden.) Liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime, mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Letzteres kann zum Nachweis von Benzaldehyd dienen: Zu etwa 10 ccm Wasser fügt man 2 Tropfen Essigsäure (50prozentige) und 2 Tropfen Phenylhydrazin, schüttelt um und setzt 1 Tropfen Benzaldehyd hinzu, worauf sich alsbald Benzylidenphenylhydrazon, $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$, als flockiger Niederschlag abscheidet.

61. Benzoïn: $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$.

Litteratur: Liebig, Wöhler, Ann. (1832) **3**,276; Zinin, Ann. (1840) **34**,186; Zincke, Ann. (1879) **198**,151.

Chemischer Vorgang:

$$2\,C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5.$$

(Benzaldehyd) (Benzoïn)

Digitized by Google

Darstellung:

50 g Benzaldehyd,
5 g Kaliumcyanid,
200 g Alkohol von 50 Volumprozent.

50 g Benzaldehyd werden mit einer Lösung von 5 g käuflichem Kaliumcyanid in 200 g 50prozentigem Alkohol ungefähr während ½ Stunde im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb und lässt beim Erkalten das gebildete Benzoïn (Phenyloxybenzyl-Keton) in Form feiner, fast farbloser Nadeln ausfallen. Die breiartige Krystallmasse wird auf dem Filter gesammelt und durch Absaugen, Auswaschen mit 50prozentigem Alkohol und Abpressen auf porösem Porzellan von der Mutterlauge befreit; die Verbindung ist dann nahezu rein.

Aus dem alkoholischen Filtrate gewinnt man noch etwas Benzoïn, wenn man es von neuem unter Zusatz von 2—3 g Kaliumcyanid etwa 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit noch ausgeschiedenen Krystalle werden mit den zuerst erhaltenen vereinigt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. (Zur Darstellung von Benzil ist es nicht erforderlich, ein umkrystallisiertes Benzoïn als Ausgangsmaterial zu verwenden; das Benzoïnrohprodukt genügt dazu.)

Eine nochmalige Behandlung der alkoholischen Mutterlaugen in der vorher angegebenen Weise liefert nur noch eine kleine Menge (1—2 g) eines weniger reinen und stark gelb gefärbten Benzoïns. — Die Ausbeute an Benzoïn beläuft sich auf 85—90 Prozent der theoretisch berechneten.

Eigenschaften:

Farblose Krystalle. Schmelzpunkt 134°. Destilliert über 320° nicht ganz unzersetzt. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht löslich.

Zum Nachweis von Benzoïn und ähnlichen Ketonalkoholen dient ihr Verhalten gegen Fehlingsche Lösung; Benzoïn reduziert dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Digitized by Google

Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Benzaldehyd und Benzoesäure; rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt es in Dibenzyl; Acetylchlorid erzeugt das bei 83° schmelzende Acetyl-Benzoïn,

$$C_6H_5.CH(O.COCH_3).CO.C_6H_5.$$

62. Benzil: $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$.

Litteratur: Zinin, Ann. (1840) **34**,188.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Benzoïn)}}{C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5} + HNO_3 = \underset{\text{(Benzil)}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5} + HNO_2 + H_2O.$$

Darstellung:

15 g Benzoïn,
35 g konzentrierte Salpetersäure.

15 g (rohes) Benzoïn werden mit 35 g konzentrierter Salpetersäure (1,3—1,35 spez. Gew.) in einem kleinen Rundkolben am Luftkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beginnt alsbald; Dämpfe von Untersalpetersäure treten auf, und die Benzoïnkrystalle verwandeln sich in ein rötlich gefärbtes, auf der Salpetersäure schwimmendes Oel. Nach 2stündigem Erhitzen ist meist alles Benzoïn oxydiert, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür Sorge getragen hat, dass das Oel mit der Salpetersäure in innige Berührung gekommen ist.

Nach beendeter Oxydation giesst man den Kolbeninhalt in Wasser, trennt die ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Krystallmasse durch Filtrieren und Auswaschen mit Wasser von der Salpetersäure und krystallisiert sie aus heissem Alkohol. Eine kleine, mit Wasser verdünnte Probe der alkoholischen Mutterlauge soll sich, mit Fehlingscher Lösung auf etwa 70° erwärmt, als frei von unverändertem Benzoïn erweisen, also keine Ausscheidung von Cuprooxyd bewirken.

Die Umwandlung des Benzoïns in Benzil verläuft glatt und die Ausbeute kommt nahezu der theoretisch berechneten gleich.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Gelbe, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 95°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 346—348°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Eine alkoholische Benzillösung färbt sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tief violett. Die Färbung ist auch beim Kochen der Lösung beständig.

Liefert mit Hydroxylamin zwei (stereo)isomere Monoxime und drei Dioxime. Giebt mit überschüssigem salzsauren Phenylhydrazin in heisser, alkoholischer Lösung ein bei 225° schmelzendes Dihydrazon (Osazon),

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = N.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ C_6H_5.C = N.NH.C_6H_5. \end{array}$$

63. Benzylalkohol: $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2(OH)$.

Litteratur: Cannizzaro, Ann. (1853) **88**,129; R. Meyer, Ber. (1881) **14**,2394.

Chemischer Vorgang:

$$2C_6H_5.CHO + KOH = C_6H_5.CH_2OH + C_6H_5.CO_2K.$$
(Benzaldehyd) (Benzylalkohol) (Benzoesaures Kalium)

Darstellung:

40 g Benzaldehyd,
36 g Kaliumhydroxyd,
24 ccm Wasser.

40 g Benzaldehyd werden mit einer kalten Lösung von 36 g Aetzkali in 24 ccm Wasser versetzt und in einem gut schliessenden Stöpselcylinder bis zur bleibenden Emulsion durchgeschüttelt. Man lässt die Mischung verkorkt bis zum nächsten Tage stehen und findet sie dann durch Ausscheidung von benzoesaurem Kalium zu einem festen, gelblich gefärbten Krystallbrei erstarrt. Man fügt nun so viel Wasser (etwa 200 ccm) hinzu, als zur Auflösung der Krystalle erforderlich ist, wobei auch der entstandene Benzylalkohol in Lösung geht. Durch Ausschütteln mit Aether der alkalischen Flüssigkeit

Digitized by Google

entzogen, wird er nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, ohne erst vorher getrocknet zu sein, direkt destilliert. Nachdem der Rest des Aethers und etwas Wasser entfernt sind, steigt das Quecksilber rasch auf den Siedepunkt des Benzylalkohols, und es geht die gesondert aufzufangende Hauptmenge sogleich innerhalb zwei bis drei Graden über. Zuletzt steigt das Quecksilber sehr hoch, und im Destillierkölbchen bleibt eine geringe Menge einer harzigen, beim Erkalten fest werdenden Masse. — Die Ausbeute beträgt 92 Prozent der theoretisch berechneten.

Zur Isolierung der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure wird die mit Aether ausgeschüttelte alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, die ausfallende Benzoesäure mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem, unglasierten Porzellan getrocknet. Sie kann aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden.

Eigenschaften:

Benzylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Siedepunkt 206°, spez. Gew. 1,0507 bei 15,4°. 100 Teile Wasser lösen bei 17° etwa 4 Teile Benzylalkohol. Verbindet sich mit Calciumchlorid zu einer Doppelverbindung. Liefert bei der Oxydation Benzaldehyd und Benzoesäure.

Benzoesäure krystallisiert in glänzenden, monoklinen Nadeln oder Blättern. Schmelzpunkt 121,5°, Siedepunkt 249°. 1000 Teile Wasser lösen bei 17,5° 2,684, bei 75° 21,931 Teile Benzoesäure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht sublimierbar, schon bei 100°. Ihre Dämpfe reizen zum Niesen und Husten. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Benzol und Kohlendioxyd.

Das Calciumbenzoat, $(C_6H_5COO)_2Ca + 3\,H_2O$, bildet glänzende Nadeln, die bei 5° in 37,7 Teilen Wasser löslich sind (vergl. S. 182, Anm.). Es eignet sich sehr zu Uebungsanalysen und Löslichkeitsbestimmungen (z. B. nach V. Meyer, Ber. [1875] 8,999). Das Silbersalz, C_6H_5COOAg, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

Digitized by Google

64. Benzoesäureäthylester: $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.COOC_2H_5$.

Litteratur: Scheele, Opuscula **2**,141; Liebig, Ann. (1848) **65**,351; E. Fischer, Speier, Ber. (1895) **28**,1150.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Benzoesäure)}}{C_6H_5.COOH} + \underset{\text{(Aethylalkohol)}}{HOC_2H_5} = \underset{\text{(Benzoesäureäthylester)}}{C_6H_5.COOC_2H_5} + H_2O.$$

Darstellung:

61 g Benzoesäure,
180 g absoluter Alkohol.

61 g Benzoesäure werden in einem Rundkolben von etwa ½ Liter Inhalt mit 180 g absolutem Alkohol, in den man ungefähr 5,5 g trockenen Chlorwasserstoff (S. 49) eingeleitet hat, am Rückflusskühler[1]) zwei Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Verdünnen einer kleinen Probe des Reaktionsproduktes mit Wasser scheidet sich dann nicht mehr feste Benzoesäure, sondern ein Oel aus, und das überstehende Wasser ist durch in ihm schwimmende Oeltröpfchen milchig getrübt.

Den überschüssigen Alkohol destilliert man nun aus dem Wasserbade ab und schüttelt den als Oel hinterbleibenden Ester zur Entfernung der letzten Reste von Alkohol und Säure in einem Scheidetrichter erst mit überschüssiger, stark verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser, wobei man, um die Trennung des Esters von den wässerigen Flüssigkeiten zu erleichtern, Aether hinzufügt. Die ätherische Esterlösung wird durch eintägiges Stehen über reinem, ausgeglühten Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abgiessen der Lösung vom Trockenmittel wird zunächst auf dem Wasserbade der Aether abdestilliert, dann der Ester auf dem Drahtnetz rektifiziert. — Die Ausbeute beträgt ungefähr 57 g.

[1]) Beim Kochen von Alkohol (Benzol u. s. w.) am Rückflusskühler darf das Rohr des letzteren nicht zu eng sein, da sonst die zurückfliessende Flüssigkeit den in das Kühlrohr eintretenden Dämpfen nicht ausweichen kann, sondern von diesen zurückgedrängt und bisweilen aus dem Kühler herausgeschleudert wird.

Digitized by Google

Eigenschaften:

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 211°, spez. Gew. 1,0502 bei 16°.

Um die Verseifung eines Esters kennen zu lernen, erhitze man 2 g Benzoesäureäthylester mit 1 g Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser im Einschmelzrohr 2 Stunden auf 150°. Nach dem Erkalten der Röhre findet man gewöhnlich Kaliumbenzoat darin auskrystallisiert. Man spüle den Röhreninhalt mit einer geringen Menge warmen Wassers in ein Fraktionierkölbchen und destilliere einige Kubikcentimeter Flüssigkeit ab. Sie enthalten die Hauptmenge des gebildeten Aethylalkohols, den man mittelst der Jodoformreaktion (s. u.) nachweist. Die im Fraktionierkolben zurückbleibende Kaliumbenzoatlösung lässt beim Ansäuern mit Salzsäure Benzoesäure ausfallen, welche abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an ihren S. 153 angegebenen Eigenschaften erkannt wird.

Zum Nachweis des Aethylalkohols als Jodoform fügt man zu der zu prüfenden, etwas erwärmten Flüssigkeit ein Körnchen Jod und setzt darauf (mit einem Glasstabe) soviel Kalilauge hinzu, dass die Lösung gerade wieder entfärbt wird. Nach einiger Zeit — bei sehr kleinen Mengen von Alkohol erst nach mehreren Stunden — bildet sich ein hellgelber, aus mikroskopischen, sechsseitigen Täfelchen oder sechsstrahligen Sternchen bestehender Niederschlag von Jodoform, dessen charakteristischer Geruch sofort bemerkbar wird [Lieben, Ann. (1870) Suppl. **7**,218; Hager, Fres. (1870) **9**,492]. Dieselbe „Jodoformreaktion“ zeigen auch Aldehyd, Aceton, Milchsäure und einige andere Verbindungen.

65. Benzoylchlorid: $C_7H_5OCl = C_6H_5.CO.Cl$, Benzoesäurechlorid.

Litteratur: Cahours, Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**,334.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.COOH + PCl_5 = C_6H_5.COCl + POCl_3 + HCl.$$

(Benzoesäure) (Benzoylchlorid)

Digitized by Google

Darstellung:

61 g Benzoesäure,
110 g Phosphorpentachlorid.

In einen 1/2 Liter fassenden, trockenen Rundkolben, welcher 61 g geschmolzene und in erbsengrosse Stücke zerschlagene Benzoesäure enthält, füllt man im Digestorium 110 g gepulvertes Phosphorpentachlorid. Auch das Abwägen und Pulvern desselben muss unter dem Abzuge und zwar — wegen seiner Hygroskopizität — möglichst schnell geschehen. Man versieht nun den Kolben mit einem Steigrohre und mischt seinen Inhalt durch Umschütteln. Gewöhnlich beginnt die Reaktion bald von selbst: unter Selbsterwärmung und lebhafter Chlorwasserstoffentwickelung wird die Masse flüssig. Nötigenfalls leite man die Reaktion durch gelindes Anwärmen des Kolbens ein. Ist sie vorüber, so erhitzt man den Kolben noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, verbinde ihn dann mit einem absteigenden Kühlrohre (ohne Mantel) und trennt das aus Phosphoroxychlorid (Siedepunkt 110°) und Benzoylchlorid (Siedepunkt 199°) bestehende Reaktionsprodukt durch wiederholte fraktionierte Destillation. Die zweite (und die folgende) Destillation nimmt man zweckmässig im Ladenburgschen Kolben (Fig. 15) vor. — Die Ausbeute beträgt etwa 90 Prozent der theoretisch möglichen. Das Präparat soll frei von Phosphoroxychlorid sein, was man in folgender Weise prüft: Einige Tropfen Benzoylchlorid werden mit einem geringen Ueberschuss von reiner, verdünnter Natronlauge gekocht, bis sie in Lösung gegangen sind. Die Flüssigkeit wird dann mit Salpetersäure angesäuert und mit Molybdatlösung versetzt, wobei kein gelber Niederschlag ausfallen soll. — Das Benzoylchlorid muss in gut schliessenden Flaschen mit Glasstopfen oder besser in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit von heftig stechendem Geruche. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei —1°. Siedepunkt 199°, spez. Gew. 1,2122 bei 20°.

Liefert mit Wasser Benzoesäure und Salzsäure, und zwar

Digitized by Google

geht die Zersetzung in der Kälte nur sehr langsam, schnell in der Siedehitze vor sich (Versuch mit einigen Tropfen Benzoylchlorid im Reagensglase). Wichtiges Reagens, das zur Einführung der Benzoylgruppe in Amine, Alkohole und Phenole dient.

Fügt man z. B. Benzoylchlorid (1,5 g) zu Anilin (2 g) im Reagensglase, so erstarrt das Gemisch unter starker Erwärmung und Bildung von Benzanilid, $C_6H_5.NH.COC_6H_5$, und salzsaurem Anilin. Zur Entfernung des letzteren wird das zerkleinerte Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht. Das ungelöst bleibende Anilid zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 163°.

Viele Verbindungen lassen sich zweckmässiger in kalter, wässeriger Lösung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoylieren (nach Schotten, Baumann).

66. Benzamid: $C_7H_7NO = C_6H_5.CO.NH_2$.

Litteratur: Liebig, Wöhler, Ann. (1832) **3**,268; Gerhardt, Ann. chim. phys. (1853) [3] **37**,317; V. Lehmann, Ber. (1893) **26** R., 100.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5COCl + (NH_4)_2CO_3 = C_6H_5CONH_2 + NH_4Cl + CO_2 + H_2O.$$

(Benzoylchlorid) (Benzamid)

Darstellung:

7 g Benzoylchlorid,
14 g Ammoniumcarbonat.

14 g fein gepulvertes Ammoniumcarbonat werden in einer kleinen Porzellanschale mit 7 g Benzoylchlorid, welches man allmählich hinzusetzt, im Digestorium innig verrieben. Falls der Geruch des Benzoylchlorids hierbei nicht ganz verschwindet, erwärmt man das Gemisch noch kurze Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade. Nach dem völligen Erkalten zieht man das Produkt zur Entfernung der Ammoniumsalze mit einer geringen Menge kalten Wassers aus, saugt ab, wäscht etwas mit Wasser nach und krystallisiert das un-

Digitized by Google

gelöst gebliebene Benzamid aus nicht zu viel kochendem Wasser um. — Die Ausbeute beträgt etwa 4,5 g Benzamid.

Eigenschaften:

Farblose, monokline Tafeln. Schmelzpunkt 130°. Destilliert unter geringer Zersetzung bei etwa 290°. In kaltem Wasser wenig, in heissem, sowie in Alkohol und in Aether leicht löslich.

Beim Kochen mit Alkalilaugen oder mit Salzsäure leicht verseifbar zu Benzoesäure und Ammoniak (Nachweis beider Verseifungsprodukte!).

67. m-, o- und p-Nitrobenzoesäure: $C_6H_4<^{COOH}_{NO_2}$.

Litteratur: Mulder, Ann. (1840) **34**,297; Gerland, Ann. (1854) **91**,187; Ernst, Jahresber. f. 1860, 299; Griess, Ber. (1875) **8**,526, (1877) **10**,1871; L. Liebermann, Ber. (1877) **10**,862.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Benzoesäure)}}{C_6H_5.COOH} + KNO_3 + H_2SO_4 = \underset{\text{(Nitrobenzoesäure)}}{C_6H_4<^{COOH}_{NO_2}} + KHSO_4 + H_2O.$$

Darstellung:

100 g Benzoesäure,
200 g Kaliumnitrat,
300 g absolute Schwefelsäure.

In ein inniges Gemenge von 100 g vorher entwässerter (d. h. geschmolzener) und dann gepulverter Benzoesäure und 200 g fein zerriebenem Kaliumnitrat, das sich in einem etwa 3/4 Liter fassenden Becherglase oder in einer passenden Porzellanschale befindet, trägt man nach und nach unter fortwährendem Umrühren 300 g absolute Schwefelsäure (technisches „Monohydrat") ein. Die Nitrierung erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung; rotbraune Dämpfe treten dabei in erheblicher Menge nicht auf. Durch vorsichtiges, gelindes Erhitzen auf dem Sandbade führt man die Einwirkung zu Ende.

Digitized by Google

Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis sich in der anfangs ziemlich dickflüssigen Masse die gebildeten Nitrobenzoesäuren auf der Oberfläche des gleichzeitig entstandenen Kaliumbisulfats als ölige Schicht abgeschieden haben. Beim Erkalten erstarrt dieselbe zu einem festen, gelb gefärbten Kuchen, der leicht von der farblosen Salzmasse getrennt werden kann. Um die ihm noch anhängenden Verunreinigungen möglichst zu entfernen, erhitzt man ihn noch zweimal in einer Schale mit wenig Wasser zum Schmelzen, lässt erkalten und filtriert.

Das so erhaltene Säuregemisch besteht der Hauptmenge nach aus m-Nitrobenzoesäure (etwa 60 Prozent vom Gewichte der angewandten Benzoesäure); von der o-Nitrobenzoesäure bilden sich hierbei etwa 17 Prozent, während die isomere p-Verbindung nur in untergeordneter Menge (an 2 Prozent) auftritt. (Die beiden letztgenannten Verbindungen werden geeigneter durch Oxydation von o- und p-Nitrotoluol dargestellt.)

Die Trennung der drei Säuren geschieht am sichersten mit Hilfe ihrer Baryumsalze, die in Wasser verschieden löslich sind.

Neutralisiert man das in seinem zwanzigfachen Gewichte siedenden Wassers gelöste Säuregemisch mit klarem, heissen, konzentrierten Barytwasser (aus etwa 125 g Barythydrat), so fällt der grösste Teil des m-nitrobenzoesauren Baryums, noch verunreinigt mit Baryumsulfat, in Form gelb gefärbter, feiner Nadeln sofort aus, deren Menge nach dem Erkalten der Flüssigkeit noch zunimmt. Aus dem von der Mutterlauge durch Absaugen, Auswaschen mit kaltem Wasser und Abpressen befreiten Salze erhält man die freie Säure durch Zerlegen mit Salzsäure.

Zu ihrer Reinigung wird sie mit Sodalösung in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelt, vom ungelöst gebliebenen Baryumsulfat durch Filtrieren getrennt und aus dem Filtrat mit Salzsäure wieder gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist sie rein; die bei 100° getrocknete Säure schmilzt konstant bei 141—142°.

Digitized by Google

Die Mutterlauge vom m-nitrobenzoesauren Baryum enthält die Baryumsalze der o- und p-Nitrobenzoesäure, noch gemengt mit etwas m-Salz.

Man dampft sie auf dem Wasserbade fast zur Trockene und zieht den Rückstand 1—2mal mit einer geringen Menge kalten Wassers aus, von welchem das sehr leicht lösliche o-nitrobenzoesaure Baryum aufgenommen wird, während p- und m-nitrobenzoesaures Baryum ungelöst zurückbleiben

Das Baryumsalz der o-Nitrobenzoesäure krystallisiert beim allmählichen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in prächtig ausgebildeten, glänzenden Tafeln von gelber Farbe. Die Säure, aus dem Salze mit Salzsäure frei gemacht, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 147°.

Das Gemisch von p- und m-nitrobenzoesaurem Salz wird wieder in der zwanzigfachen Menge heissen Wassers gelöst, das beim Erkalten der Lösung ausgeschiedene m-nitrobenzoesaure Baryum abfiltriert und in einer Probe des Filtrats die p-Nitrobenzoesäure versuchsweise mit Salzsäure abgeschieden. Zeigt dieselbe nach dem Trocknen bei 100° nicht den richtigen Schmelzpunkt (240°), so ist sie noch mit m-Säure verunreinigt, und die Trennung der beiden Salze muss dann nach dem angegebenen Verfahren wiederholt werden, bis es gelingt, ein bei 240° konstant schmelzendes Produkt zu erhalten.

Eigenschaften:

m-Nitrobenzoesäure.	o-Nitrobenzoesäure.	p-Nitrobenzoesäure.
Farblose Nadeln oder monokline Tafeln.	Farblose, trikline Prismen.	Gelblich gefärbte Blättchen.
Schmelzp. 141-142°.	Schmelzp. 147°.	Schmelzp. 240°.
Löslich in 425 Teilen Wasser von 16,5° und in 10 Teilen Wasser von 100°.	Löslich in 164 Teilen Wasser von 16,5°. (Schmeckt sehr süss.)	Löslich in 1200 Teilen Wasser von 17° und in 140 Teilen Wasser von 100°.

Digitized by Google

Schmilzt unter heissem Wasser.	Schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser; etwas flüchtig mit Wasserdampf.	
Das Baryumsalz krystallisiert mit $4H_2O$ in glänzenden Nadeln, die in 265 Teilen kaltem und in 19 Teilen Wasser von 100° löslich sind.	Das Baryumsalz krystallisiert mit $3H_2O$ in gelben, triklinen Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind.	Das Baryumsalz krystallisiert mit $5H_2O$ in gelblich gefärbten, monoklinen Säulen, die in 250 Teilen kaltem und in 8 Teilen Wasser von 100° löslich sind.

68. Benzylcyanid: $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$, Phenylessigsäurenitril; Phenylessigsäure: $C_8H_8O_2 = C_6H_5.CH_2.COOH$, α-Toluylsäure.

Litteratur: Cannizzaro, Ann. (1855) **96**,247; Mann, Ber. (1881) **14**,1645; Städel, Ber. (1886) **19**,1951; Hotter, Ber. (1887) **20**,82.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.CH_2.Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$
(Benzylchlorid) (Benzylcyanid)

$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O + H_2SO_4 = C_6H_5.CH_2.CO_2H + (NH_4)HSO_4.$$
(Phenylessigsäure)

Darstellung:

100 g Benzylchlorid,
100 g Alkohol,
60 g Kaliumcyanid,
55 ccm Wasser.

Digitized by Google

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von $^3/_4$ Liter Inhalt löst man 60 g Kaliumcyanid von 99 Prozent[1]) in 55 ccm Wasser, giesst zu der erwärmten Lösung allmählich durch das obere Ende des Kühlrohres eine Lösung von 100 g Benzylchlorid in 100 g Alkohol und hält dann das Ganze etwa 3—4 Stunden hindurch auf dem Sandbade in gelindem Sieden.

Der Kolbeninhalt teilt sich alsbald in zwei Schichten, deren obere während des Siedens eine braunrote Farbe annimmt, und gleichzeitig scheiden sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes Krystalle von Kaliumchlorid ab. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter gegossen und die oben aufschwimmende alkoholische Lösung von Benzylcyanid von der unteren, wässerigen Flüssigkeit abgehoben und im Digestorium über freiem Feuer destilliert.

Nachdem der Alkohol und das Wasser entfernt sind, steigt das Quecksilber rasch auf 195^0; der zwischen 195 bis 240^0 siedende Anteil wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation ein farbloses, zwischen 200 bis 235^0 siedendes Produkt, das hauptsächlich aus Benzylcyanid besteht. — Auf diese Weise geben 100 g Benzylchlorid 78 g des zwischen 200—235^0 siedenden Destillats, das sind 85 Prozent der der Gleichung entsprechenden Menge. Ohne weiter durch Destillation gereinigt zu werden, kann es sogleich zur Ueberführung in Phenylessigsäure verwendet werden.

50 g Benzylcyanid,
110 g konzentrierte Schwefelsäure (= 60 ccm vom spez. Gew. 1,83),
40 ccm Wasser.

50 g rohes Benzylcyanid werden mit einer erkalteten Mischung von 110 g konzentrierter, roher Schwefelsäure und

[1]) Verwendet man unreines Kaliumcyanid, so entsteht neben Benzylcyanid auch Tribenzylamin.

Digitized by Google

40 ccm Wasser[1]) versetzt und in einem mit weitem, zweimal rechtwinklig gebogenen Abzugsrohr verbundenen Rundkolben von $^1/_2$ Liter Inhalt so lange über freier Flamme erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen deutlich erkennbare Reaktion beginnt. Die Flamme wird nunmehr entfernt; in wenigen Augenblicken steigert sich die Reaktion bis zur stürmischen Heftigkeit; der aus zwei Schichten bestehende Kolbeninhalt gerät ins Sieden, und es entweichen in nicht unbeträchtlicher Menge Dämpfe, die zum grössten Teil aus unverändertem Benzylcyanid bestehen. Sie gelangen durch


Fig 32.



das zweimal rechtwinklig gebogene Abzugsrohr in eine zweihalsige, etwas Wasser enthaltende Woulffsche Flasche, in der sie sich am Boden als farbloses Oel ansammeln. Das Rohr ist so in den Hals der Waschflasche eingesetzt, dass es etwa $^1/_2$ cm unterhalb des Stopfens endet und nicht in das Wasser eintaucht. Durch den anderen Hals der Waschflasche geht ein mit seinem Rohre in das Wasser eintauchender Trichter (Fig. 32).

[1]) Beim Mischen von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure giesse man stets die Säure allmählich und unter Umrühren in das Wasser.

Digitized by Google

Wenn die Dampfentwickelung beginnt, wird das Wasser in den Trichter hinauf geschleudert, an dem Verspritzen jedoch durch eine aufgelegte Porzellanschale verhindert.

Nachdem die erste heftige Reaktion, welche etwa 1 Minute andauert, vorüber ist, erwärmt man noch 2—3 Minuten und lässt dann erkalten. Die ganze Operation dauert in der Regel nicht ganz 10 Minuten. Beim Erkalten der gebräunten Flüssigkeit scheidet sich die Phenylessigsäure in Form einer blätterigen, ziemlich harten, grauweiss gefärbten Krystallmasse ab, die durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und in sehr verdünnter Sodalösung aufgelöst wird. Dabei bleibt etwa entstandenes Phenylacetamid, $C_6H_5.CH_2.CONH_2$ [1]), ungelöst. Die kalte, davon abfiltrierte Lösung von phenylessigsaurem Natrium wird nun mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die wieder ausfallende Phenylessigsäure durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Durch Extraktion der Waschwässer mit Aether lässt sich noch eine kleine Menge der Säure gewinnen. — Bei richtigem Verlauf der Reaktion beträgt die Ausbeute an Phenylessigsäure etwa 70 Prozent der aus der Gleichung berechneten Menge.

Eigenschaften:

Reines Benzylcyanid ist eine farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 232°, spez. Gew. 1,0171 bei 17,5°. Die Dämpfe rufen beim Einatmen Brustschmerzen hervor.

Phenylessigsäure krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt 76 ½°. Siedepunkt 265 ½° (korrig.). In kaltem Wasser schwer, in siedendem, sowie in Alkohol und in Aether leicht löslich. Geht bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzoesäure über.

---

[1]) Dasselbe tritt besonders dann in grösserer Menge auf, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid nicht hinreichend heftig war; erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft die Reaktion langsamer, und es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaktion ein, welche die Bildung grösserer Mengen Phenylacetamid veranlasst. Es lässt sich durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser reinigen. — Blättchen; Schmelzpunkt 154—155°, siedet bei 281—284°. (Purgotti, Gazz. chim. [1890] **20**, 173, 593.)

Digitized by Google

69. **Benzylidenaceton:** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, Benzalaceton, Methylcinnamenylketon.

Litteratur: Schmidt, Ber. (1881) **14**,1460; Claisen, Ponder, Ann. (1884) **223**,139.

Chemischer Vorgang:

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + OCH.C_6H_5 = CO\begin{matrix}\diagup CH:CH.C_6H_5 \\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + H_2O.$$

(Aceton) (Benzaldehyd) (Monobenzalaceton)

$$CO\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \\ \diagdown CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}OCH.C_6H_5 \\ \\ OCH.C_6H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup CH:CH.C_6H_5 \\ \\ \diagdown CH:CH.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

(Dibenzalaceton)

Darstellung:

15 g Benzaldehyd,
1350 ccm Wasser,
30 g Aceton,
15 g Natronlauge von 10 Proz.

In einem gut schliessenden Scheidetrichter von etwa 2 Liter Inhalt werden 15 g Benzaldehyd und 30 g (aus der Bisulfitverbindung abgeschiedenes) Aceton mit 1350 ccm Wasser tüchtig durchgeschüttelt und der nicht ganz klaren Mischung 15 g 10prozentige, carbonatfreie Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald milchig durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche sich allmählich zu einer unteren, öligen Schicht von hellgelber Farbe vereinigen. Nach 4tägiger Einwirkung schüttelt man mit Aether aus, trocknet den gelb gefärbten, ätherischen Auszug über Calciumchlorid und reinigt das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Oel, das aus einem Gemenge von Mono- und Dibenzalaceton besteht, durch einmalige Rektifikation unter vermindertem Druck, wobei nach dem Abdestillieren des Monobenzalacetons (unter einem Druck von 25 mm zwischen 151—153°) das Dibenzalaceton $[CO(CH:CH.C_6H_5)_2]$ als dickes, braun gefärbtes Oel zurückbleibt. Letzteres entsteht hierbei nur in

Digitized by Google

geringer Menge. In Aether aufgenommen, wird es nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als braun gefärbte, weiche Masse erhalten, die aus Alkohol leicht farblos krystallisiert.

Das durch einmaliges Destillieren gereinigte Benzalaceton bildet ein schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, das alsbald unter merklicher Erwärmung zu einer Krystallmasse erstarrt. — 15 g Benzaldehyd liefern fast regelmässig 13 g einmal destilliertes Benzalaceton, d. h. durchschnittlich 85 Prozent vom Gewichte des angewandten Aldehyds.

Eigenschaften:

Monobenzalaceton: Dicke, glänzende, quadratische Tafeln von cumarinartigem Geruche. Schmelzpunkt 41—42°, Siedepunkt 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin und in Wasser. Ruft auf empfindlichen Hautstellen Brennen hervor.

Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelorangeroter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Liefert, in geschmolzenem Zustande mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, eine krystallinische Doppelverbindung. Addiert leicht 2 Atome Brom unter Bildung von Benzylidenacetondibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$, vom Schmelzpunkt 124—125°. Mit Hydroxylamin entsteht das bei 115—116° schmelzende Benzylidenacetoxim, $C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):NOH$, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gelbes Benzylidenacetonphenylhydrazon, $C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):N.NH.C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 156—157°.

Dibenzalaceton: Blättchen. Schmelzpunkt 112°. Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Chloroform, viel schwerer in Aether und in Alkohol. Färbt sich, mit rauchender Salzsäure übergossen, dunkelrot, ohne sich zu lösen.

70. Zimtsäure: $C_9H_8O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.C.H \\ \| \\ H.C.COOH \end{array}$.

Litteratur: Perkin, Ber. (1875) **8**, 1599; Jahresb. f. 1877, 789; Tiemann, Herzfeld, Ber. (1877) **10**, 68; Edeleano, Budistheano, Bull. (1890) [3] **3**, 191. D.R.-P. 21162; vergl. Ber. (1883) **16**, 449.

Digitized by Google

I. Chemischer Vorgang[1]):

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COONa = C_6H_5.CH(OH).CH_2.COONa.$$
(Benzaldehyd) (Natriumacetat) (β-Phenyl-β-oxypropionsaures Natrium)

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.COONa = C_6H_5.CH:CH.COONa + H_2O.$$
(Zimtsaures Natrium)

$$C_6H_5.CH:CH.COONa + CH_3.COOH = C_6H_5.CH:CH.COOH + CH_3.COONa.$$
(Essigsäure) (Zimtsäure)

Das Essigsäureanhydrid wirkt als wasserentziehendes Mittel (zweite Gleichung).

Darstellung:

25 g Benzaldehyd,
12,5 g wasserfreies essigsaures Natrium,
37,5 g Essigsäureanhydrid.

25 g Benzaldehyd, 12,5 g entwässertes und fein gepulvertes essigsaures Natrium (S. 30) und 37,5 g Essigsäureanhydrid werden miteinander gemischt und in einem kleinen Rundkolben am Rückflusskühler im Oelbade (180°) während 8 Stunden in gelindem Sieden gehalten. Die noch heisse Masse wird dann mit etwa dem vierfachen Volumen heissen Wassers versetzt und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis der unveränderte Benzaldehyd völlig abgetrieben ist; überschüssiges Essigsäureanhydrid wird hierbei in Essigsäure verwandelt.

Der rückständigen Flüssigkeit, die ein braun gefärbtes Oel suspendiert enthält, entzieht man die gebildete Zimtsäure durch Behandeln mit gepulverter Soda in der Wärme, filtriert die heisse, alkalische Flüssigkeit von ungelösten, öligen Verunreinigungen durch ein nasses Faltenfilter ab und scheidet aus dem Filtrate die Zimtsäure mit Salzsäure aus. Sie wird nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, mit

---

[1]) Vergl. die lichtvolle Erläuterung der Perkinschen Reaktion in Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig (1889) I, 215.

Digitized by Google

kaltem Wasser etwas ausgewaschen und 1—2mal aus siedendem Wasser umkrystallisiert. In den Mutterlaugen bleiben nur sehr geringe Mengen Zimtsäure gelöst. — Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 16 g Zimtsäure.

II. Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + 3NaOCl$$
(Benzylidenaceton)

$$= C_6H_5.CH:CH.COONa + CHCl_3 + 2NaOH.$$
(Zimtsaures Natrium) (Chloroform)

Darstellung:

2,5 g Benzylidenaceton,
etwa 12 g Chlorkalk,
etwa 40 g krystallisierte Soda.

Zu einer aus 12 g Chlorkalk (31 Prozent Chlor) und 40 g krystallisierter Soda frisch bereiteten, filtrierten Lösung von Natriumhypochlorit giebt man 2,5 g Benzylidenaceton und erwärmt in einer Kochflasche auf 80—90°, wobei das Keton schmilzt. Um dasselbe recht fein zu verteilen, verschliesst man das Gefäss mit einem Stopfen und schüttelt das Gemisch kräftig durch. Oeffnet man nun, so entweichen Dämpfe, die an ihrem Geruche leicht als Chloroform erkannt werden können. Die weitere Verarbeitung geschieht in der Art, dass man abwechselnd den Kolben schliesst, rasch durchschüttelt und wieder öffnet und damit so lange fortfährt, bis der Geruch nach Chloroform nicht mehr hervortritt. Schon nach kurzer Zeit ist das erreicht, und alle Substanz ist dann in Lösung gegangen. Man kühlt nun rasch ab und versetzt die filtrierte Lösung, welche die gebildete Zimtsäure in Form des Natriumsalzes enthält, mit verdünnter Schwefelsäure, wobei die Säure sogleich farblos ausfällt. Sie wird wie oben beschrieben gereinigt.

Eigenschaften:

Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt 133°; destilliert bei raschem Erhitzen grösstenteils unzersetzt bei

Digitized by Google

300°. Löslich in 3500 Teilen Wasser von 17°, fast unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

Entfärbt Bromwasser unter Bildung von Zimtsäuredibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$, und wird in verdünnter alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zunächst zu Benzaldehyd, dann zu Benzoesäure oxydiert (Versuche!).

71. Hydrozimtsäure: $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$, β-Phenylpropionsäure.

Litteratur: Erlenmeyer, Alexejew, Ann. (1862) **121**,375, (1866) **137**,327; Popow, Zeitschr., N. F. (1865) **1**,111; Gabriel, Zimmermann, Ber. (1880) **13**,1680.

I. Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.CH:CH.CO_2H + H_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H.$$

(Zimtsäure) (Hydrozimtsäure)

Darstellung:

10 g Zimtsäure,
80 ccm Wasser,
etwa 135 g Natriumamalgam.

In einer starkwandigen Stöpselflasche von etwa ¼ Liter Inhalt übergiesst man 10 g Zimtsäure mit etwa 80 ccm Wasser, fügt Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und trägt dann nach und nach in die Lösung unter häufigem Umschütteln etwa 135 g 3prozentiges Natriumamalgam[1]) ein. Die Flüssigkeit bleibt hierbei klar und erwärmt

[1]) Zur Bereitung von Natriumamalgam trägt man in 485 g reines, trockenes Quecksilber, das sich in einem geräumigen, eisernen Tiegel befindet, 15 g zwischen Fliesspapier wohl abgepresstes Natrium ziemlich rasch hintereinander ein, indem man das in Scheiben von der Grösse eines Markstückes geschnittene Natrium auf einen spitz ausgezogenen, gebogenen Glasstab aufspiesst und damit bis auf den Boden des Tiegels drückt, welcher, wenn sein Inhalt zu fest wird, gelinde zu erhitzen ist. Die Bildung des Amalgams erfolgt unter starker Erwärmung der Masse. Die Operation muss der entweichenden giftigen Quecksilberdämpfe wegen unter einem gut ziehenden Abzuge vorgenommen werden.

Digitized by Google

sich nur schwach; merkliche Wasserstoffentwickelung tritt nicht ein. Gegen Ende der Einwirkung lässt man das Ganze noch einige Zeit bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade stehen, giesst die alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber ab, wäscht mit wenig Wasser nach und fällt die Hydrozimtsäure mit Salzsäure. Der grösste Teil der Säure scheidet sich hierbei anfangs ölig ab und erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Kuchen, ein anderer scheidet sich beim Stehen aus der darüber stehenden Lösung in langen Nadeln aus. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man die Hydrosäure in feinen, farblosen Nadeln. — 10 g Zimtsäure geben ungefähr 9 g Hydrosäure.

II. Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Zimtsäure)}}{C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H} + 2HJ = \underset{\text{(Hydrozimtsäure)}}{C_6H_5CH_2.CH_2.CO_2H} + J_2.$$

$$3J + P = PJ_3.$$

$$PJ_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HJ.$$

Darstellung:

10 g Zimtsäure,
40 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°,
3,3 g roter Phosphor.

10 g Zimtsäure werden mit 40 g wässeriger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (spez. Gew. 1,7) und 3,3 g rotem Phosphor etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt; die Zimtsäure verflüssigt sich nach und nach, und

---

Da das eingetragene Natrium sich oft entzündet und brennend umherspritzt, sind die Hände durch lederne Handschuhe und das Gesicht durch die heruntergezogene vordere Scheibe des Abzuges zu schützen. Das noch warme Amalgam wird in eine eiserne Schale gegossen, nach dem völligen Erkalten zerkleinert und in einem trockenen, dickwandigen, gut schliessenden Stöpselcylinder mit weitem Halse aufbewahrt. — Vergl. auch Graebe, Chem.-Ztg. (1894) **18**,366.

Das zur Herstellung von Natriumamalgam verwendete Quecksilber muss möglichst rein sein, da sonst das Amalgam sehr erheblich an Wirksamkeit einbüsst. Vergl. Ber. (1891) **24**,1865, Anm.; (1892) **25**,1255, Anm.

Digitized by Google

schliesslich schwimmt eine dicke, dunkel gefärbte Oelschicht auf der gelbroten, wässerigen Flüssigkeit, indem das ursprünglich in Freiheit gesetzte Jod vom Phosphor aufgenommen und wieder in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes erstarrt das Oel meistens bald, oder es wird durch Hineinlegen eines Hydrozimtsäurekryställchens zum Erstarren gebracht. Um die Hydrozimtsäure vom überschüssig zugesetzten Phosphor zu befreien, löst man die von der Mutterlauge abfiltrierten Krystalle in wässerigem Ammoniak, fällt die filtrierte Lösung mit Salzsäure, nimmt die wieder ausgeschiedene Säure in Aether auf und destilliert. Die um 280° übergehenden Anteile, welche etwa 90 Prozent der angewandten Zimtsäure ausmachen, werden gesondert aufgefangen und sind fast reine, noch schwach gelb gefärbte Hydrosäure, die bald fest wird; nach zweimaliger Destillation ist die Säure rein.

Eigenschaften:

Farblose, lange Nadeln. Schmelzpunkt 49°. Siedepunkt 280°. Bei 20° in 168 Teilen Wasser löslich, leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Flüchtig mit Wasserdampf.

72. p-Tolunitril: $C_8H_7N = C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ CN & (4)\end{matrix}$,

p-Cyantoluol.

Litteratur: Baeyer, Tutein, Ber. (1889) **22**,2178; Herb, Ann. (1890) **258**,8; vergl. Sandmeyer, Ber. (1884) **17**,2653.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Salzsaures p-Toluidin)}}{CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl} + NaNO_2 + HCl = \underset{\text{(p-Diazotoluolchlorid)}}{CH_3.C_6H_4.N:N.Cl} + NaCl + 2H_2O.$$

$$2CH_3.C_6H_4.N:N.Cl + CuCN,KCN = \underset{\text{(p-Tolunitril)}}{2CH_3.C_6H_4.CN} + CuCl + KCl + 2N_2.$$

Digitized by Google

Darstellung:

40 g p-Toluidin,
300 ccm Wasser,
75 g rohe Salzsäure,
27,5 g Natriumnitrit.

Zu einer durch Eis und Kochsalz gut abgekühlten Lösung von 40 g käuflichem p-Toluidin in 300 ccm Wasser und 75 g roher Salzsäure giebt man allmählich unter häufigem Umschütteln eine kalte, konzentrierte Lösung von 27,5 g Natriumnitrit in etwa 150 ccm Wasser und hält dabei die Temperatur des Gemisches stets auf etwa 0°. Die so bereitete Diazoflüssigkeit lässt man dann im Digestorium möglichst schnell, am besten aus einem Hahntrichter, in eine kurz vorher bereitete und auf 90° erhitzte Cuprokaliumcyanidlösung[1]), die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, unter tüchtigem Schütteln einfliessen, wobei man Sorge trägt, sich den Dämpfen der frei werdenden Blausäure nicht auszusetzen. Hierbei scheidet sich das Nitril, verunreinigt mit harzigen Nebenprodukten, als gelbbraunes Oel ab, und Stickstoff entweicht. Nachdem die ganze Diazolösung eingetragen, wird noch einige Zeit erwärmt und das Tolunitril aus dem Reaktionsprodukt mit einem kräftigen Wasserdampfstrom im Digestorium abgetrieben; es erstarrt gewöhnlich in der gekühlten Vorlage zu einer aus gelblichweissen Nadeln bestehenden Masse, die sich häufig auch schon im Kühlrohr (bei nicht kräftigem Dampfstrom) absetzt. Auf dem Filter gesammelt und auf porösem Porzellan getrocknet, dient es direkt zur Darstellung von Toluylsäure.

Erstarrt das übergetriebene Tolunitril nicht, so nimmt man es in Aether auf, schüttelt diese ätherische Lösung —

---

[1]) Dieselbe wird erhalten, wenn man in einem ungefähr 2,5 Liter fassenden Rundkolben 95 g krystallisierten Kupfervitriol in 563 ccm Wasser löst, auf 90° erwärmt und unter einem vorzüglich ziehenden Digestorium vorsichtig, unter fortwährendem Umschütteln, 105 g reines, grob gepulvertes Kaliumcyanid einträgt. Unter reichlicher Entwickelung von höchst giftigem Cyangas (nichts davon einatmen!!) entsteht anfangs ein weisser Niederschlag, der wieder in Lösung geht.

Digitized by Google

zur Entfernung des beigemengten p-Kresols — mit sehr verdünnter Natronlauge, trennt diese von der ätherischen Schicht und destilliert den Aether aus letzterer ab. Der Rückstand erstarrt dann beim Abkühlen. — Die Ausbeute an rohem Tolunitril beträgt etwa 75 Prozent der theoretisch berechneten. Will man es weiter reinigen, so rektifiziert man es.

Eigenschaften:

Gelblichweisse Krystalle. Schmelzpunkt 38°, Siedepunkt 218°.

73. p-Toluylsäure: $C_8H_8O_2 = C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{COOH\ (4)}$.

Litteratur: Weith, Ber. (1873) **6**,421; Baeyer, Tutein, Ber. (1889) **22**,2178; Herb, Ann. (1890) **258**,10.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{CN} + H_2SO_4 + 2H_2O = C_6H_4<^{CH_3}_{COOH} + (NH_4)HSO_4.$$

(p-Tolunitril) (p-Toluylsäure)

Darstellung:

25 g p-Tolunitril,
50 ccm Wasser,
150 ccm rohe Schwefelsäure.

In einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Rundkolben von 300 ccm Inhalt wird ein Gemisch von 25 g p-Tolunitril, 50 ccm Wasser und 150 ccm roher Schwefelsäure so lange auf dem Sandbade erhitzt, bis die entstandene p-Toluylsäure in Form feiner, weisser Nadeln in den Kolbenhals zu sublimieren anfängt. Beim Erkalten krystallisiert die Säure aus; man trennt sie von der Mutterlauge und wäscht gut mit kaltem Wasser nach. Ohne erst weiter gereinigt zu werden, lässt sie sich schon in diesem Zustand zur Verarbeitung auf Terephtalsäure verwenden.

Ganz rein und schön krystallisiert erhält man sie durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol

Digitized by Google

unter Zusatz von Tierkohle. — Die Ausbeute beträgt etwa 90 Prozent der nach der Gleichung berechneten.

Eigenschaften:

Farblose Nadeln. Schmelzpunkt 177°, Siedepunkt 274 bis 275°. In kochendem Wasser leicht, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Calciumsalz, $(C_8H_7O_2)Ca + 3H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln.

74. Terephtalsäure: $C_8H_6O_4 = C_6H_4{<}^{COOH\ (1)}_{COOH\ (4)}$,

p-Phtalsäure.

Litteratur: Beilstein, Yssel, Ann. (1866) **137**,308; Baeyer, Tutein, Ber. (1889) **22**,2178; Herb, Ann. (1890) **258**,10.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{COONa} + 2KMnO_4 = C_6H_4{<}^{COOK}_{COOK} + 2MnO_2$$

(p-Toluylsaures Natrium) (Terephtalsaures Kalium)

$$+ NaOH + H_2O.$$

Darstellung:

20 g p-Toluylsäure,
8 g Natriumhydroxyd,
etwa 48 g Kaliumpermanganat.

Zu einer Lösung von 20 g p-Toluylsäure und 8 g Natriumhydroxyd in etwa 1 Liter Wasser, welche in einer geräumigen Porzellanschale auf einem grossen, stark siedenden Wasserbade erhitzt wird, lässt man so lange eine Lösung von ungefähr 48 g Kaliumpermanganat in 1½ Liter Wasser allmählich hinzufliessen, bis die Färbung der Flüssigkeit nach mehrstündigem Erhitzen rot bleibt. Nun fügt man zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats so lange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und säuert die vom abgeschiedenen Braunstein filtrierte Flüssigkeit in der Hitze mit Salzsäure an, wobei die gebildete Terephtalsäure

Digitized by Google

als weisser, pulveriger Niederschlag ausfällt. — Die Ausbeute an roher Säure beträgt 85—90 Prozent der theoretisch berechneten.

Da die so dargestellte Terephtalsäure noch etwas unveränderte p-Toluylsäure enthält, wird sie, wenn erforderlich, mit Phosphorpentachlorid und Methylalkohol esterifiziert, der Ester durch zweimalige Krystallisation aus 93prozentigem Alkohol gereinigt und mit Natronlauge verseift[1]).

Eigenschaften:

Leicht erkennbar an ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, Sublimation ohne vorhergehende Schmelzung (ohne Anhydridbildung) und dem Schmelzpunkt (140°) ihres gut krystallisierenden Methylesters.

75. Diphenyl: $C_{12}H_{10} = C_6H_5.C_6H_5$.

Litteratur: Berthelot, Ann. (1867) **142**,251; G. Schultz, Ann. (1874) **174**,201; Hübner, Ann. (1881) **209**,339; La Coste, Sorger, Ann. (1885) **230**,5.

Chemischer Vorgang:

$$2C_6H_6 = C_6H_5.C_6H_5 + H_2.$$
(Benzol) (Diphenyl)

Darstellung:

210 g Benzol.

In eine etwa 80 cm lange und 4 cm weite, schmiedeeiserne Röhre, die in einem schräg gestellten Verbrennungsofen oder am besten in einem sogen. Mermetschen[2]) Ofen

[1]) Genauere Vorschrift: Baeyer, Ann. (1888) **245**,140, (1889) **251**,291. — Handelt es sich um die Reindarstellung von Estern, so thut man im allgemeinen gut, sie aus demselben Alkohol umzukrystallisieren, aus dem sie entstanden sind, da mehrfach ein Austausch des Ester-Alkylradikals gegen ein anderes Alkylradikal eines Alkohols (beim Erhitzen) beobachtet worden ist. — Vergl. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, III. Aufl., **1**,319, 320.

[2]) Der Ofen von Mermet ist nach Art der Perrotschen Oefen konstruiert (vergl. Fremy, Encyc. chim. I, Fig. 204).

Digitized by Google

zur schwachen Rotglut erhitzt ist (Fig. 33), lässt man langsam und in gleichmässigem Strome 210 g Benzol tropfen.

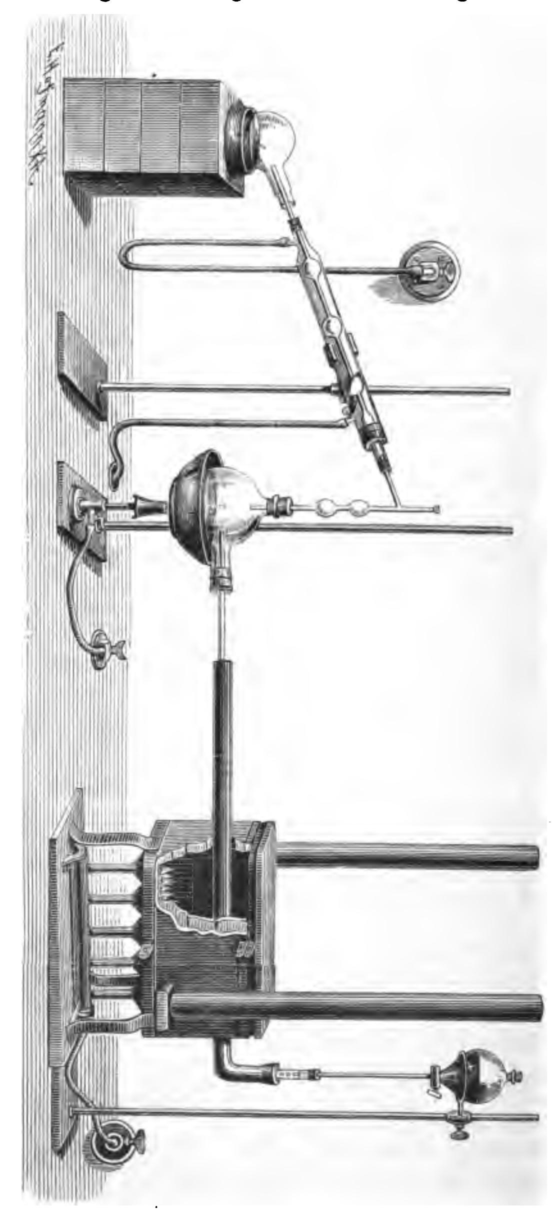


Fig. 33.

Digitized by Google

Das Rohr befindet sich auf ungefähr 40 cm seiner Länge im Glühen und ragt etwa 20 cm zu beiden Seiten des Ofens heraus. Am oberen Ende ist es knieförmig gebogen und in die Oeffnung ein Tropftrichter, der zugleich als Sicherheitsvorrichtung[1]) dient, mittelst eines Vorstosses luftdicht eingesetzt. Die Verbindung zwischen dem Vorstosse und dem Rohre kann mit Hilfe von Asbestschnur und Gips hergestellt werden. Es lässt sich so die Geschwindigkeit, mit welcher die Benzoldämpfe durch das Rohr gehen, leicht regulieren. Das untere Ende der eisernen Röhre mündet in eine tubulierte, mit Kühlvorrichtung versehene Vorlage.

In der Rotglühhitze erfahren die Benzoldämpfe partielle Zersetzung; es entweichen Wasserstoff und andere Gase, Kohle scheidet sich ab, und neben unverändertem Benzol treten hauptsächlich Diphenyl und höhere Kohlenwasserstoffe (Diphenylbenzol u. s. w.) auf, die sich in der Vorlage als dunkel gefärbte Flüssigkeit ansammeln.

Zur Wiedergewinnung des unveränderten Benzols, das in dem Masse, als es sich kondensiert, von neuem zur Umwandlung in Diphenyl dienen kann, wird die Vorlage während der Dauer der Operation im siedenden Kochsalzbade erhitzt. Sobald alles Benzol durch die glühende Röhre getrieben, giebt man das zurückgewonnene, mittelst einer geeigneten Kühlvorrichtung verdichtete Benzol in den Tropftrichter zurück und wiederholt das Durchleiten der Dämpfe noch einige Male in gleicher Art.

Aus den in der ersten Vorlage angesammelten Zersetzungsprodukten lässt sich das gebildete Diphenyl leicht vom unveränderten Benzol und den höher siedenden Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Destillation trennen.

Nach dem Abdestillieren des Benzols steigt das Quecksilber rasch auf 240°, und bis 300° ist alles Diphenyl übergegangen. Nahezu rein erstarrt es in der Vorlage sogleich und bedarf zur völligen Reinigung nur noch einer einmaligen Krystallisation aus Alkohol.

[1]) Der Korken, mit welchem der Tropftrichter verschlossen wird, ist angefeilt, so dass er nicht luftdicht schliesst.

Digitized by Google

Die Ausbeute an Diphenyl hängt wesentlich von dem Temperaturgrade des Ofens und von der Geschwindigkeit ab, mit welcher das Benzol zutropft. Das günstigste Resultat wird erzielt, wenn man das Rohr zur mässigen Rotglut erhitzt und bei Anwendung des obigen Ofens 120—150 ccm Benzol in der Stunde die Röhre passieren. Bei zu starker Hitze ist die Menge des gebildeten Diphenyls nur gering, dagegen tritt viel Kohle auf, die sich im Rohre festsetzt und dasselbe verstopfen kann; bei zu niedriger Temperatur entgeht der grösste Teil des angewandten Benzols der Zersetzung. 210 g Benzol, in 3 Stunden durchgeleitet (alle 4 Sekunden 1 Tropfen), liefern 141 g unverändertes Benzol und 41,5 g rohes Diphenyl; die Menge der höher siedenden Produkte beträgt etwa 17 g.

Eigenschaften:

Farblose, monokline Krystallblätter. Schmelzpunkt 70,5°, Siedepunkt 254°. Bei 19,5° lösen 10 Teile Alkohol 1 Teil Diphenyl. Leicht löslich in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung Benzoesäure.

76. Benzidin: $C_{12}H_{12}N_2 = H_2\overset{(4)}{N}.C_6H_4.\overset{(1)}{C}_6H_4.\overset{(4)}{N}H_2$, p-Diaminodiphenyl.

Litteratur: Zinin, J. pr. Ch. (1845) **36**,93; Hofmann, Jahresb. f. 1863, 424; Schmidt, Schultz, Ann. (1881) **207**,330; Teichmann, Z. f. angew. Ch. (1893) **6**,67; E. Erdmann, ebenda, 163; Täuber, Privatmitteilung.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + 2HCl = HCl.H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2.HCl.$$

(Hydrazobenzol) (Salzsaures Benzidin)

Das hinzugesetzte Stannochlorid dient nur zur Reduktion des dem Hydrazobenzol gewöhnlich beigemengten Azobenzols.

Darstellung:

18,4 g Hydrazobenzol,
55 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12),
3,5 g krystallisiertes Zinnchlorür.

Digitized by Google

In eine in einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt befindliche, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Lösung von 3,5 g käuflichem Zinnsalz (Stannochlorid) in 55 g Salzsäure (spez. Gew. 1,12) trägt man 18,4 g Hydrazobenzol (S. 122) in der Kälte ein, schüttelt gut um und erwärmt unter Umschütteln noch ½ Stunde auf dem Wasserbade. Dann setzt man noch ungefähr ⅓ des Volumens der ganzen Mischung Salzsäure (1,12) hinzu, kühlt, saugt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit der gleichen Salzsäure aus. (In den Mutterlaugen bleibt das isomere salzsaure Diphenylin = o-p-Diaminodiphenyl.) Das abgesaugte, rohe salzsaure Benzidin löst man in kochendem Wasser, filtriert und fügt zu dem heissen Filtrat ¼ seines Volumens Salzsäure (1,12). Beim Erkalten scheidet sich reines salzsaures Benzidin (zum folgenden Präparat verwendbar) in grossen, blätterigen Krystallen ab. — Die Ausbeute ist gut.

Zur Darstellung der freien Base löst man das reine salzsaure Benzidin in siedendem Wasser und fügt zu der heissen Lösung Natronlauge in geringem Ueberschuss. Das sich ausscheidende Benzidin wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und unter möglichst stark vermindertem Druck destilliert. (Vergl. Fig. 19.)

Eigenschaften:

Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt 122°. Siedet bei gewöhnlichem Druck weit oberhalb 360° unter teilweiser Zersetzung. In etwa 2000 Teilen kaltem und 106,5 Teilen siedendem Wasser löslich. Leicht in Alkohol und in Aether löslich.

Giebt selbst in stark verdünnter, wässeriger Lösung mit Kaliumbichromatlösung sehr bald einen voluminösen, tief blauen Niederschlag, der aus dem Chromat, $C_{12}H_8(NH_2)_2.H_2CrO_4$, besteht. — (Dieselbe Reaktion zeigt auch das isomere Diphenylin.) Durch Zusatz von Schwefelsäure zu wässerigen Lösungen von Benzidin oder dessen Salzen wird das in siedendem Wasser und Alkohol fast unlösliche Benzidinsulfat, $C_{12}H_8(NH_2)_2.H_2SO_4$, in glänzenden, kleinen Schuppen abgeschieden. (Diphenylinsulfat ist leicht löslich.)

Digitized by Google

77. Congorot: $C_{32}H_{22}N_6S_2O_6Na_2$

$$= \begin{array}{l} C_6H_4.N:N.C_{10}H_5<\begin{smallmatrix}NH_2\\SO_3Na\end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_4.N:N.C_{10}H_5<\begin{smallmatrix}SO_3Na\\NH_2\end{smallmatrix} \end{array}$$

Diphenyldisazobisnaphthionsaures Natrium.

Litteratur: P. Böttiger, D.R.-P. 28753, vergl. Ber. (1884) **17** c, 451; H. Erdmann, Organische Präparate (Stuttgart 1894, Enke), 585; Täuber, Privatmitteilung.

Chemischer Vorgang:

$$C_{12}H_8<\begin{smallmatrix}NH_2.HCl\\NH_2.HCl\end{smallmatrix} + 2NaNO_2 + 2HCl = C_{12}H_8<\begin{smallmatrix}N:N.Cl\\N:N.Cl\end{smallmatrix} + 2NaCl + 4H_2O.$$

(Salzsaures Benzidin) (Tetrazodiphenylchlorid)

$$C_{12}H_8<\begin{smallmatrix}N:N.Cl\\N:N.Cl\end{smallmatrix} + 2C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}NH_2\\SO_3Na\end{smallmatrix}$$

(Naphthionsaures Natron)

$$= C_{12}H_8<\begin{smallmatrix}N:N.C_{10}H_5<\begin{smallmatrix}NH_2\\SO_3H\end{smallmatrix}\\N:N.C_{10}H_5<\begin{smallmatrix}SO_3H\\NH_2\end{smallmatrix}\end{smallmatrix} + 2NaCl.$$

(Diphenyldisazobisnaphthionsäure)

Darstellung:

5,14 g salzsaures Benzidin,
6 ccm Salzsäure (25prozentig),
3 g Natriumnitrit,
13 g krystallisiertes naphthionsaures Natrium,
8 g krystallisiertes Natriumacetat,
6,5 g Soda.

5,14 g salzsaures Benzidin werden in etwa 50 ccm heissem Wasser gelöst. Die heisse Lösung wird mit 6 ccm 25prozentiger Salzsäure versetzt und rasch mit Wasser abgekühlt, damit das salzsaure Benzidin in möglichst fein verteilter Form abgeschieden wird; denn nur in dieser Form ist das feste Salz zum Diazotieren geeignet.

Digitized by Google

Die erhaltene Mischung, die wenig gelöstes und viel suspendiertes salzsaures Benzidin enthält, wird in einer Schale durch eingetragene Eisstücke auf etwa 5° abgekühlt und bei dieser Temperatur durch langsame Zugabe einer kalten Lösung von 3 g Natriumnitrit in etwa 15 ccm Wasser unter Umrühren diazotiert.

Die so dargestellte, hellgelbe Lösung von Tetrazodiphenylchlorid wird in eine kalte Lösung von 13 g (naphtylaminfreiem) krystallisiertem naphthionsauren Natrium,

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH_2\\SO_3Na\end{matrix} + 4H_2O,$$

und 8 g krystallisiertem Natriumacetat in ungefähr 75 ccm Wasser eingerührt. Man lässt die sich dunkel färbende Mischung unter häufigem (oder besser dauerndem) Umrühren einige Stunden stehen, setzt dann zu der fast schwarzen Masse 6,5 g gepulverte Soda und erwärmt langsam im Wasserbade bis 85°, wobei der Farbstoff mit tief roter Farbe in Lösung geht. Die heisse Lösung filtriert man durch ein grosses Faltenfilter und salzt im Filtrate den Farbstoff aus, indem man ungefähr $^1/_5$ des Gewichtes der Lösung an reinem, festen Kochsalz zufügt und umrührt, bis es sich gelöst hat.

Das ausgeschiedene Congorot wird am besten auf einem Leinwandfilter gesammelt, mit etwa 10prozentiger Kochsalzlösung gewaschen und auf porösem Thon getrocknet.

Eigenschaften:

Rotes Pulver; durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es mit roter Farbe löslich ist, kann es in grün glänzenden Krystallen erhalten werden. Aus selbst stark verdünnten, wässerigen Lösungen des Farbstoffes fällen Mineralsäuren die freie Sulfosäure als blauen Niederschlag. Kocht man die Lösung des Farbstoffes mit Baumwollengarn oder -zeug unter Zusatz von etwas Soda und Glaubersalz, so wird die Baumwolle rasch angefärbt („substantiver Farbstoff"), und die Lösung wird, wenn genügend Baumwolle vorhanden ist, fast völlig entfärbt.

Digitized by Google

78. Benzophenon: $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2CO$, Diphenylketon.

Litteratur: Peligot, Ann. (1834) **12**,26; Chancel, Ann. (1849) **72**,279; Behr, Ber. (1870) **3**,752; Kekulé, Franchimont, Ber. (1872) **5**,409.

Chemischer Vorgang:

$$\begin{matrix} C_6H_5.COO \\ C_6H_5.COO \end{matrix}\!\!>Ca = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + CaCO_3.$$

(Calciumbenzoat) (Benzophenon)

Darstellung:

110 g Calciumbenzoat.

Eine starkwandige, kupferne Retorte wird zu ²/₃ mit vollkommen entwässertem Calciumbenzoat[1]) (110 g) angefüllt, mit tubuliertem Deckel und Klemmschrauben unter Zuhilfenahme einer Dichtung aus Asbestpappe luftdicht verschlossen, dann durch ein weites, knieförmig gebogenes Rohr mit einem Liebigschen Kühler verbunden und ihr Inhalt mit einem grossen Brenner möglichst rasch destilliert (Fig. 34).

Anfangs geht eine hellbraune, gegen Ende der Operation eine dunkelbraune, zähe Flüssigkeit in die Vorlage über. Man erhitzt so lange, bis nichts mehr destilliert. Aus dem Destillat, welches neben Benzophenon hauptsächlich noch Benzol und etwas Anthrachinon enthält, wird das Benzophenon durch Fraktionieren abgeschieden. Man wähle hierzu ein Destillierkölbchen, dessen Abflussrohr nicht hoch über der Kugel sitzt.

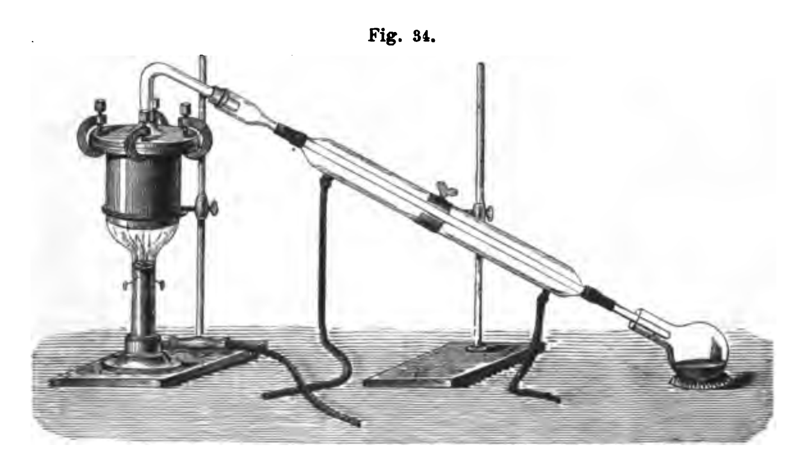
---

[1]) Zur Darstellung des Calciumbenzoats werden 100 g gepulverte Benzoesäure in siedende Kalkmilch eingetragen, welche in einer Porzellanschale aus etwa 50 g gebranntem Kalk durch (anfänglich ganz allmählichen) Zusatz von 1 Liter Wasser hergestellt worden ist. Das Gemisch wird unter öfterem Umrühren so lange erhitzt, bis die Säure vollständig in Lösung gegangen ist und die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein grosser Teil des Calciumbenzoats ab. Die abgesaugte Mutterlauge liefert nach dem Einengen weitere Mengen von Benzoat. Das abgesaugte und abgepresste Salz, $(C_6H_5CO_2)_2Ca + 3H_2O$, wird in Metallschalen am besten auf dem Volhardschen Ofen (S. 82) unter häufigem Umrühren vollständig entwässert (vergl. S. 153).

Digitized by Google

Das bis 110° Uebergehende besteht aus zwei Schichten (aus Wasser und nicht unbeträchtlichen Mengen Benzol). Von 110—270° destilliert nur wenig (etwa 18 g); die von 270 bis 315° siedende Fraktion (etwa 35 g) ist intensiv gelb gefärbt und erstarrt beim Hineinlegen eines Benzophenonkryställchens sogleich und fast vollständig. Durch Abpressen auf porösen Thonplatten werden die Krystalle von der geringen Menge öliger Mutterlauge befreit und durch Destillation oder

Fig. 34.



Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin gereinigt. — 110 g Calciumbenzoat geben ungefähr 25 g durch einmalige Destillation gereinigtes Benzophenon, entsprechend etwa 40 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

Aus den höher als 315° siedenden Anteilen, die bei der Destillation des Benzophenons auftreten, lassen sich geringe Mengen von Anthrachinon isolieren.

Statt in einer kupfernen Retorte kann man das Calciumbenzoat auch in einem weiten, eisernen Rohr auf einem Verbrennungsofen erhitzen. Um eine leichtere Reinigung des Rohres zu ermöglichen, ist es nicht an einem Ende zugeschweisst, sondern wird durch ein Stückchen einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohrs geschlossen, das in ein Ende des eisernen Rohres eingegipst wird, und nach Beendigung der Operation leicht wieder entfernt werden kann.

Digitized by Google

In dem eingefüllten Salz stellt man durch Klopfen eine weite Rinne her.

Eigenschaften:

Gewöhnlich farblose, rhombische Säulen vom Schmelzpunkt 49°; krystallisiert aus dem flüssigen Zustande unter gewissen Bedingungen (R. Meyer, Ber. [1889], **22**,550) in monoklinen Prismen, die bei 26° schmelzen und beim Aufbewahren allmählich in die bei 49° schmelzende Modifikation übergehen. Siedepunkt 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Benzhydrol, $(C_6H_5)_2CHOH$, bei energischerer Reduktion in Diphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH_2$, übergeführt.

Zum Nachweis von Benzophenon dient sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem es, in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert, das bei 137° schmelzende Benzophenonphenylhydrazon, $(C_6H_5)_2C:N.NHC_6H_5$, bildet (Nadeln, ziemlich schwer in heissem Alkohol löslich).

79. Benzophenonoxim: $C_{13}H_{11}NO = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C:N.OH$, Diphenylketoxim.

Litteratur: Janny, Ber. (1882) **15**,2782; Goldschmidt, Ber. (1883) **16**,823; Spiegler, Monatsh. (1884) **5**,203; Beckmann, Ber. (1886) **19**,989; V. Meyer, Auwers, Ber. (1889) **22**,549; Hollemann, Rec. (1894) **13**,429.

Chemischer Vorgang:

$$(C_6H_5)_2CO + H_2NOH.HCl + 2NaOH = (C_6H_5)_2C:N.ONa + NaCl + 3H_2O.$$

(Benzophenon) (Benzophenonoximnatrium)

Darstellung:

2 g Benzophenon,
2,4 g salzsaures Hydroxylamin,
4 g Natriumhydroxyd.

Digitized by Google

2 g Benzophenon werden mit 2,4 g salzsaurem Hydroxylamin und 4 g Aetznatron in verdünnter, alkoholisch-wässeriger Lösung während einer Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digeriert oder bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen; alles Benzophenon ist dann glatt in die Natriumverbindung des Oxims umgewandelt. Man verdünnt mit Wasser und säuert die klare Flüssigkeit an; sogleich entsteht ein aus feinen, weissen Nädelchen bestehender Niederschlag, welcher ohne jede weitere Reinigung bei 140° schmilzt und reines Benzophenonoxim darstellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Eigenschaften:

Farblose Nädelchen. Schmelzpunkt 140°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Aether und Aceton. Löslich in konzentrierter Salzsäure, daraus durch Wasserzusatz wieder ausfällbar.

Wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin zersetzt; das Hydroxylamin kann durch die übliche Reaktion (die neutralisierte Lösung reduziert *Fehlingsche* Lösung) nachgewiesen werden. Wird durch feuchte Luft langsam in Benzophenon und Salpetersäure übergeführt. — Liefert bei der „*Beckmannschen Umlagerung*“ Benzanilid.

Zur Ausführung dieser Reaktion fügt man 1 g gepulvertes Phosphorpentachlorid allmählich zu einer kalten Lösung von 0,7 g Benzophenonoxim in absolutem Aether, destilliert diesen dann ab und setzt zu dem Rückstande unter Kühlung Wasser hinzu. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag besteht aus Benzanilid (vergl. S. 157), das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Reaktion durchläuft dabei folgende Phasen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C.C_6H_5 \\ \| \\ N.OH \end{array}, \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C.C_6H_5 \\ \| \\ N.Cl \end{array}, \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C.Cl \\ \| \\ N.C_6H_5 \end{array}, \quad \begin{array}{c} C_6H_5.CO \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{array}.$$

Dieselbe Umwandlung des Benzophenonoxims bewirken auch salzsäurehaltiger Eisessig, Acetylchlorid bei 100°, sowie Essigsäureanhydrid und Eisessig bei höherer Temperatur unter Druck.

Digitized by Google

80. Diphenylmethan: $C_{13}H_{12} = CH_2(C_6H_5)_2$.

Litteratur: Graebe, Ber. (1874) 7,1624.

Chemischer Vorgang:

$$(C_6H_5)_2CO + 4HJ = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O + 2J_2.$$

(Benzophenon) (Diphenylmethan)

$$3J + P = PJ_3; \quad PJ_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HJ.$$

Darstellung:

10 g Benzophenon,
12 g Jodwasserstoffsäure (vom Siedepunkt 127°),
2,2 g roter Phosphor.

10 g Benzophenon, 12 g wässerige Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (= spez. Gew. 1,7) und 2,2 g roter Phosphor werden in einem zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht dann aus zwei Schichten, und der Phosphor ist fast verschwunden. Nach dem vorsichtigen Oeffnen der erkalteten Röhre versetzt man den Röhreninhalt mit etwas Wasser (der Kohlenwasserstoff wird sogleich fest) und spült ihn am besten mit wenig Aether in einen kleinen Scheidetrichter. Die ätherische Lösung wird von der Jodwasserstoffsäure [1]) getrennt, mit etwas Wasser gewaschen und vom überschüssigen Phosphor abfiltriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels, welche in der Art geschieht, dass man den Aetherauszug mittelst eines Hahntrichters in ein nicht zu grosses, mit Kühlvorrichtung verbundenes und im Wasserbade erhitztes Destillierkölbchen tropfen lässt (S. 18), erstarrt der Kohlenwasserstoff sogleich wieder und destilliert bis auf einen unbedeutenden Rückstand fast konstant bei 263° (Quecksilber im Dampf). — Die Umwandlung des Benzophenons in Diphenylmethan verläuft glatt und nahezu quantitativ; bei wiederholten Ver-

[1]) Die wässerige Lösung der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Jodwasserstoffsäure wird angesammelt und der Destillation unterworfen. Der bei 126—127° übergehende Anteil wird gesondert aufgefangen und wieder zum gleichen Zwecke verwendet.

Digitized by Google

suchen lieferten 10 g Benzophenon stets 8,5 g Diphenylmethan, d. h. 92 Prozent der theoretisch berechneten Ausbeute.

Eigenschaften:

Lange prismatische Nadeln von angenehmem Geruche. Schmelzpunkt 26—27°. Siedepunkt 263°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

81. Triphenylmethan: $C_{19}H_{16} = CH(C_6H_5)_3$.

Litteratur: Friedel, Crafts, Compt. rend. (1877) **84**,1450, Ann. chim. phys. (1884) [6] **1**,489; E. und O. Fischer, Ann. (1878) **194**,252; Allen, Köllicker, Ann. (1885) **227**,107; Biltz, Ber. (1893) **26**,1961.

Chemischer Vorgang:

$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl.$$

(Chloroform) (Benzol) (Triphenylmethan)

Darstellung:

333 g Benzol,
67 g Chloroform,
33 g Aluminiumchlorid.

333 g reines, thiophenfreies Benzol und 67 g reines Chloroform werden miteinander gemischt und durch 12stündiges Stehen über wasserfreiem Calciumchlorid sorgfältig entwässert. Man giesst dann die Mischung in eine mit einem Rückflusskühler verbundene Retorte ab und setzt auf den Kühler ein abwärts gebogenes Calciumchloridrohr auf, damit der später im Laufe der Reaktion entweichende Chlorwasserstoff keine Gelegenheit findet, aus der Luft im Kühler Wasser anzuziehen und dann in Form flüssiger Säure in die Retorte zurückzufliessen. Auch die Retorte und der Kühler müssen absolut trocken sein. Nun trägt man durch den Tubulus 33 g reines, womöglich frisch dargestelltes Aluminiumchlorid [1]) in etwa

[1]) Das hierbei als Kondensationsmittel dienende Aluminiumchlorid muss möglichst frei von Oxyd sein. Am zweckmässigsten ist


Digitized by Google

8 Anteilen binnen 30—40 Minuten ein. Durch Umschütteln wird die Lösung des Aluminiumchlorids beschleunigt. Nach dem Eintragen der ersten Portionen leitet man durch schwaches Anwärmen des Retorteninhaltes die Reaktion ein, welche unter starker Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwickelung vor sich geht. Nach dem Zusatz des gesamten Aluminiumchlorids lässt man die Mischung noch eine Stunde sieden. Längeres Kochen vermindert die Ausbeute. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Lösung unter dem Abzuge, in welchem keine Flamme brennen darf, in etwa das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, wobei sich das Gemisch stark erwärmt und (leicht brennbare!) Benzoldämpfe entweichen. Zur völligen Zerlegung der Verbindung des Triphenylmethans mit dem Aluminiumchlorid rührt man das Gemisch gut durch, trennt im Scheidetrichter die abgeschiedene, grünlich-braun gefärbte Benzolschicht von der wässerigen Flüssigkeit und filtriert erstere zur Entfernung von in ihr suspendiertem Wasser durch ein mit Benzol angefeuchtetes Faltenfilter. Den nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzols hinterbleibenden Rückstand unterwirft man der fraktionierten Destillation aus einer Glasretorte. Das Destillat fängt man in 3 Fraktionen, bis 200°, 200—300° und über 300°, auf.

Bis gegen 200° geht fast nichts über; bei 200° ungefähr beobachtet man eine ziemlich starke Salzsäureentwickelung,

---

es, sich das Chlorid nach der ausführlichen Vorschrift von Stockhausen und Gattermann (Ber. [1892] 25,3521) selbst darzustellen (aus Aluminium und Salzsäuregas) und sofort zu verwenden. Nach der gleichen Methode dargestelltes Aluminiumchlorid ist jetzt auch im Handel zu haben. Beim Aufbewahren in Flaschen, welche nicht absolut dicht schliessen, oder welche häufig geöffnet werden, verliert es sehr an Wirksamkeit. Sind die das Chlorid enthaltenden Stöpselflaschen längere Zeit nicht geöffnet worden, so herrscht in ihnen ein ziemlich beträchtlicher Druck, weshalb beim Oeffnen fast immer der Stöpsel und bisweilen sogar ein Teil des Inhaltes mit Gewalt herausgeschleudert wird. Das Oeffnen ist deshalb mit entsprechender Vorsicht vorzunehmen. Nach dem Gebrauche sind die Flaschen sofort wieder sorgfältig zu verschliessen.

Nach Biltz (a. a. O.) ist übrigens in vereinzelten Fällen die Verwendung eines ganz reinen Aluminiumchlorids weniger zu empfehlen, als die eines oxydhaltigen Präparates.


Digitized by Google

die von der Zersetzung komplizierter Chloride herzurühren scheint. Die nach Beendigung dieser Reaktion von 200—300° übergehende Fraktion besteht zum grössten Teil aus Diphenylmethan, $CH_2(C_6H_5)_2$; bei etwa 350° beginnt die Destillation des Triphenylmethans, welche mittelst eines Dreibrenners ohne Benutzung eines Thermometers so lange fortgesetzt wird, bis die anfangs grüngelb übergehende Masse dunkelbraun gefärbt ist und sehr zähflüssig wird. In der Retorte bleibt eine tief braune, fast schwarze, in der Kälte glasig erstarrende Harzmasse.

Das Triphenylmethan gewinnt man aus dem über 300° siedenden, in der Vorlage erstarrten Destillate durch Auflösen in heissem Benzol, mit welchem es eine gut krystallisierende und in Benzol schwer lösliche Doppelverbindung, $C_{19}H_{16} + C_6H_6$, eingeht. Sie scheidet sich nach dem Erkalten der Benzollösung zunächst in Form eines gelb gefärbten, strahlig krystallinischen Kuchens ab, der bei nochmaliger Krystallisation aus Benzol grosse, wasserhelle Krystalle vom Schmelzpunkt 76° liefert. Dieselben verwittern schnell und zerfallen beim Erhitzen auf dem Wasserbade leicht in ihre Komponenten; das Benzol dunstet ab, und aus dem Rückstand erhält man das Triphenylmethan am schönsten durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in Form farbloser, glänzender Blättchen oder Nadeln. — Die Ausbeute hängt wesentlich von der Güte des angewandten Aluminiumchlorids ab; sie beträgt nach Biltz bei Verwendung eines reinen, aus Aluminium und Salzsäuregas hergestellten Chlorids 50 g Triphenylmethan.

Eigenschaften:

Rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 92°. Siedepunkt 358—359°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und kochendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Zum Nachweis des Triphenylmethans bedient man sich der von E. und O. Fischer angegebenen Pararosanilinprobe: Etwa $^1/_2$ g des Kohlenwasserstoffes wird in kalter, rauchender Salpetersäure gelöst, das Reaktionsprodukt, Trinitrotriphenylmethan, $CH(C_6H_4NO_2)_3$, mit Wasser gefällt, der

Digitized by Google

gelbe Niederschlag gut ausgewaschen, in heissem Eisessig gelöst und die Lösung mit Zinkstaub versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten, filtrierten, essigsauren Lösung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak Triaminotriphenylmethan, $CH(C_6H_4NH_2)_3$, ab, welches abfiltriert und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure vorsichtig auf dem Platinblech erhitzt wird; die prachtvoll rote Färbung, welche nach dem Verdunsten der Salzsäure eintritt, rührt von gebildetem salzsauren Pararosanilin her.

82. Phenolphtaleïn: $C_{20}H_{14}O_4$

$$= (1)\ C \begin{cases} C_6H_4OH\ (4) \\ C_6H_4OH\ (4) \\ C_6H_4.CO.O\ (2) \end{cases}$$ (C und O ringförmig verbunden), p-Dioxydiphenylphtalid.

Litteratur: Baeyer, Ber. (1876) **9**,1230; Ann. (1880) **202**,69.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}O + 2C_6H_5OH = C_6H_4{<}{C \atop CO}{>}O \ \ (C{:}(C_6H_4OH)_2) + H_2O.$$

(Phtalsäureanhydrid) (Phenol) (Phenolphtaleïn)

Darstellung:

10 g Phtalsäureanhydrid,
13,3 g Phenol,
17 g Zinnchlorid.

10 g Phtalsäureanhydrid, 13,3 g Phenol und 17 g Zinntetrachlorid[1]) werden in einem kleinen Kölbchen im Oelbade während 5 Stunden auf 115—120° erhitzt (Thermometer in der Schmelze). Die Masse ist anfangs schön violettrot gefärbt; nach mehrstündigem Erhitzen wird sie braunrot und dickflüssig. Nach Beendigung der Reaktion erwärmt man sie zu wiederholten Malen mit etwas Wasser im Dampfbade,

[1]) Handelt es sich um die Darstellung grösserer Mengen Phenolphtaleïn, so verwendet man anstatt des Zinnchlorids konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel.

Digitized by Google

trennt den hierbei bleibenden körnigen Rückstand durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser von der Mutterlauge und löst ihn darauf in Sodalösung. Aus der violettblauen, filtrierten Lösung wird das Phtaleïn durch Salzsäure abgeschieden, wobei es als grüngelbes Krystallpulver niederfällt. — Die Ausbeute beträgt etwa 7 g.

Zur vollständigen Reinigung wird das Rohphtaleïn mit starkem Alkohol unter Zusatz reiner, trockener Tierkohle während $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht (auf 1 Teil Phtaleïn sind 6 Teile starker Alkohol und $^1/_2$ Teil Tierkohle anzuwenden), die Masse durch ein Faltenfilter heiss filtriert, die Tierkohle noch mit 2 Teilen siedendem Alkohol ausgewaschen und das alkoholische Filtrat dann auf $^2/_3$ seines Volumens eingeengt. Auf Zusatz der etwa 8fachen Menge Wasser zu der erkalteten, alkoholischen Lösung des Phtaleïns trübt sich dieselbe milchig; man rührt mehrere Male tüchtig um, koliert die nach einigen Sekunden abgeschiedenen Harztröpfchen von der alkoholischen Flüssigkeit und erhitzt dieselbe noch einige Zeit im Kölbchen auf dem Wasserbade, wobei das Phenolphtaleïn als gelblichweisses Krystallpulver ausfällt. Die davon abgegossene Lösung erhitzt man abermals auf dem Wasserbade so lange, bis die Abscheidung des Phtaleïns beendet ist.

Eigenschaften:

Hellgelbes, körniges Krystallpulver. Schmelzpunkt 250 bis 253°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Eisessig. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und in p-Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4OH)_2$. Da sehr verdünnte (alkoholisch-) wässerige Phenolphtaleïnlösungen durch die geringsten Spuren von Alkalien und Alkalicarbonaten (nicht Bicarbonaten!) rot gefärbt werden, findet es als Indikator in der Massanalyse Verwendung. Die Alkalisalze scheinen die Konstitution

$$C_6H_4\begin{cases} C\begin{cases} C_6H_4OH \\ C_6H_4:O \end{cases} \\ COONa \end{cases}$$

zu besitzen.

Digitized by Google

83. 1,2-Naphtochinon-1-monoxim: $C_{10}H_7NO_2$

$$= C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\overset{\textstyle N.OH}{\|}}{C} - CO \\ \quad\quad\quad\; \vdots \\ CH = CH \end{array} \right. ,$$

1-Nitroso-2-naphtol; α-Isonitroso-β-naphtol.

Litteratur: Fuchs, Ber. (1875) 8,1026; Groves, Chem. Soc. (1884) 45,295; Henriques, Ilinski, Ber. (1885) 18,705.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH = C.OH \\ \quad\quad\quad | \\ CH = CH \end{array} \right. + znCl\,^{1)} + NaNO_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \overset{\overset{\textstyle N.Ozn}{\|}}{C} - CO \\ \quad\quad\quad | \\ CH = CH \end{array} \right. + NaCl + H_2O.$$

(2-Naphtol) (Naphtochinonmonoximzink)

Darstellung:

14,4 g β-Naphtol,
10,8 g Zinkchlorid,
7,2 g Natriumnitrit,
14 g Natriumhydroxyd,
90 g Alkohol.

14,4 g käufliches β-Naphtol werden mit 10,8 g Zinkchlorid in 90 g Alkohol gelöst. Setzt man zu dieser am Rückflusskühler siedenden Lösung eine konzentrierte, wässerige Lösung von 7,2 g Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit bald rot, und nach kurzem Kochen beginnt das rotbraune Zinksalz des Naphtochinonmonoxims sich auszuscheiden. Man lässt das Gemisch über Nacht stehen, filtriert dann das ausgeschiedene Salz ab, wäscht mit wenig Alkohol nach, rührt es darauf mit etwa 150 ccm Wasser an und digeriert es unter Umrühren kurze Zeit mit einer Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser, bis es sich in das grüne, krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in

---

1) zn = $^1/_2$ Zn; vergl. S. 65, Anm.

Digitized by Google

Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt.

Man erhält so nach dem Filtrieren und Waschen fast chemisches reines Naphtochinonmonoxim, das für die meisten Zwecke ohne weiteres verwendbar ist. Will man es völlig rein darstellen, so löst man es in Sodalösung, filtriert und fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. — Die Ausbeute beträgt etwa 16 g = 92 Prozent der theoretischen.

Eigenschaften:

Kurze, dicke, orangebraune Prismen oder dünne Blättchen. Schmelzpunkt 109,5°. Löslich in 42 Teilen Alkohol bei 13°, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Aether, Benzol, Eisessig. Wenig löslich in Ligroin, sehr wenig in siedendem Wasser. Reines Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, unreines verharzt beim Kochen mit Wasser.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Oxydierbar zu 1-Nitro-2-naphtol, reduzierbar zu 1-Amino-2-naphtol.

Versetzt man eine Lösung von Naphtochinonmonoxim in 50prozentiger Essigsäure mit einer mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzlösung, so fällt das Kobalt vollständig als voluminöser, purpurroter Niederschlag von der Formel $(C_{10}H_6ONO)_3Co$ aus. Da unter den gleichen Bedingungen Nickelsalze keine Fällung hervorrufen, ist auf diesem Wege eine bequeme Trennung von Kobalt und Nickel (bei Abwesenheit von Eisen und Chrom) möglich. In ähnlicher Weise kann man mit Hilfe des Oxims Eisen von Aluminium, Chrom, Mangan, Nickel und Zink trennen (bei Abwesenheit von Phosphorsäure). Vergl. Ilinski, v. Knorre, Ber. (1885) **18**,699, 2728, (1887) **20**,283, sowie Z. f. angew. Ch. (1893) **6**,264.

84. Anthrachinon: $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$.

Litteratur: Fritzsche, Berichte d. Petersburger Akademie (1868) **13**,531; Graebe, Liebermann, Ann. (1870) Suppl. **7**,284.

Digitized by Google

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2\,CrO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

(Anthracen) (Anthrachinon)

$$+ Cr_2O_3 + H_2O.$$

Darstellung:

10 g Anthracen,
17 g Chromsäure.

In einem mit einem Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von etwa 1/2 Liter Inhalt werden 10 g möglichst reines Anthracen in der erforderlichen Menge siedenden Eisessigs gelöst und nach und nach in kleinen Anteilen 17 g Chromsäure (Chromtrioxyd, CrO_3) in essigsaurer Lösung[1]) durch das obere Ende des Kühlrohres hinzugesetzt und zwar so, dass der Kolbeninhalt nicht aufhört, schwach zu kochen. Man fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Flüssigkeit intensiv grün geworden ist, und giesst sie nach dem Erkalten in Wasser. Hierbei fällt das gebildete Anthrachinon sofort als gelber Niederschlag aus; nach einigen Stunden filtriert man ab und wäscht mit Wasser, heisser, verdünnter Natronlauge und schliesslich wieder mit heissem Wasser aus. Das erhaltene Anthrachinon kann man aus heissem Eisessig oder Toluol krystallisieren. — Die Ausbeute hängt von dem Gehalte des Rohmaterials an Anthracen ab.

Eigenschaften:

Gelbe, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 277°. Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Siedepunkt 382°. Unlöslich in Wasser, selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich in Alkohol, Toluol und Eisessig.

Um kleine Mengen von Anthrachinon zu erkennen, erhitzt man die zu untersuchende Substanz mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge und Zinkstaub. Es entsteht eine

---

[1]) Man löst Chromsäure in möglichst wenig Wasser und giesst die Lösung in Eisessig.

Digitized by Google

rote Lösung von Oxanthranolnatrium, $C_6H_4<{CH(ONa) \atop CO}>C_6H_4$, welche, filtriert und mit Luft geschüttelt, Anthrachinon wieder abscheidet. — Rauchende Schwefelsäure verwandelt das Anthrachinon bei 160° in Anthrachinonsulfosäure, deren Natriumsalz beim Schmelzen mit Aetznatron (und etwas Kaliumchlorat) Alizarin liefert. (Schon mit sehr kleinen Mengen ausführbare Reaktion.) Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Anthracen:

$$C_{14}H_8O_2 + 3\,Zn + Zn(OH)_2 = C_{14}H_{10} + 4\,ZnO.$$

Diese Reduktion lässt sich in folgender Weise ausführen:

1 g Anthrachinon,
15 g Zinkstaub.

Anthrachinon (1 g) wird mit der 15fachen Menge Zinkstaub gut verrieben; das Gemisch bringt man in eine weite, etwa 35 cm lange, an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, die bereits etwas reinen Zinkstaub enthält, und legt dann noch eine etwa 12 cm lange Schicht von Zinkstaub so vor, dass noch ein Stück der Röhre (etwa 15 cm) frei bleibt. Darauf stellt man durch Klopfen einen möglichst weiten Kanal her und erhitzt das Rohr im Verbrennungsofen. Mit dem Erhitzen geht man wie bei einer Elementaranalyse langsam von vorn nach hinten vor, erwärmt zuerst den noch unvermischten Zinkstaub zur schwachen Rotglut und dann nach und nach das Gemisch von Zinkstaub und Anthrachinon. Die Operation bedarf der sorgfältigsten Ueberwachung, da sich die Röhre durch das in den kälteren Teil derselben destillierte bezw. sublimierte Anthracen leicht verstopfen kann. Es ist ratsam, dasselbe von Zeit zu Zeit mittelst eines Kupfer- oder Eisendrahtes in den vorderen Teil des Rohres hervorzuholen. Nach Beendigung der Reduktion sprengt man die erkaltete Röhre an der Stelle zwischen dem Zinkstaub und dem Anthracen ab; verschliesst das abgesprengte Ende mit einem Stopfen und nimmt den Kohlenwasserstoff in heissem Benzol auf. Aus der filtrierten Lösung krystallisiert er noch schwach gelb gefärbt in Blättchen und

Digitized by Google

wird nach dem Umkrystallisieren farblos. — 1 g Anthrachinon liefert so 0,8 g rohes und nach dem Umkrystallisieren 0,6 g reines Anthracen vom Schmelzpunkt 213°.

85. Alizarin: $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_2{<}{OH\ (1) \atop OH\ (2)}$,

1,2-Dioxyanthrachinon.

Litteratur: Rochleder, Ber. (1870) 3,295; Graebe, Liebermann, Ann. (1870) Suppl. 7,291; Monit. (1879) [3] 9,394.

Chemischer Vorgang:

$$3C_{14}H_7O_2.SO_3Na + 9NaOH + 2KClO_3 = 3C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3Na_2SO_4 + 2KCl + 6H_2O.$$

(Anthrachinonmonosulfos. Natrium) (Alizarinnatrium)

Darstellung:

10 g anthrachinonmonosulfosaures Natrium,
40 g Natriumhydroxyd,
3 g Kaliumchlorat.

Eine Lösung von 40 g Natronhydrat in etwa der gleichen Menge siedenden Wassers rührt man mit 10 g käuflichem anthrachinon-β-monosulfosauren Natrium an, setzt 3 g fein gepulvertes Kaliumchlorat hinzu und bringt die dickbreiige Masse in einen schmiedeeisernen Autoklaven, in dem sie während 20 Stunden auf eine Temperatur von 165—170° erhitzt wird. Die nebenstehende Zeichnung (Fig. 35) veranschaulicht einen Druckkessel[1]), wie er zur Darstellung von Alizarin in kleinem Massstabe seit Jahren im Genfer Laboratorium benutzt worden ist. — Die Temperatur der Schmelze, welche den Autoklaven etwa zu 2/3 anfüllt, wird an einem Thermometer abgelesen, das durch eine Oeffnung des Deckels in eine von der Schmelze umgebene Hülse eintaucht[2]).

[1]) Ein zur Darstellung von Alizarin geeigneter Apparat ist durch die Firma „Dr. Bender & Dr. Hobein, München, Gabelsbergerstrasse 76a", zu beziehen.

[2]) Die Alizarinschmelze kann auch in offenen Nickelschalen und in weit kürzerer Zeit vorgenommen werden — ähnlich wie die Phenol-

Digitized by Google

Um sich von der vollständigen Umwandlung des anthrachinonmonosulfosauren Natriums in Alizarin zu überzeugen, kocht man eine Probe der Schmelze mit Kalkmilch und filtriert. Wird aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure noch ein gelber Niederschlag von m-Oxyanthrachinon gefällt, so muss das Erhitzen der Masse bei der angegebenen Temperatur noch fortgesetzt werden.

Fig. 35.



Die schwarzviolette Schmelze wird teils mechanisch, teils durch starkes Kochen mit Wasser aus dem Kessel entfernt und in so viel siedendem Wasser aufgenommen, dass die Lösung das spez. Gew. 1,075 besitzt. Aus der kochenden, filtrierten Lösung des Alizarinnatriums fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das Alizarin in Flocken aus, die meist gelb gefärbt sind. Dieselben werden mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagiert.

---

schmelze (S. 136). Dabei ist weniger Wasser (2—3 ccm) hinzuzusetzen und die Temperatur über die oben angegebene zu steigern. Doch ist die Ausbeute an reinem Alizarin beim Erhitzen unter Druck besser.

Digitized by Google

Krystallisiert erhält man das Alizarin aus kochendem Alkohol oder durch Sublimation; letztere kann in einem breiten, 5—6 cm hohen Porzellantiegel, welcher mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt und in Sand tief eingebettet ist, bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen werden. So gewinnt man das Alizarin in langen, orangeroten Nadeln. — 10 g anthrachinonmonosulfosaures Natrium liefern etwa 7 g rohes Alizarin; die Sublimation ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden.

Eigenschaften:

Lange, orangerote, rhombische Prismen. Schmelzpunkt 289—290°. Bei 140° vollständig und unzersetzt sublimierbar. Siedepunkt 430° (korr.). Fast unlöslich in kaltem, etwas leichter löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In Alkalien mit Purpurfarbe löslich.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Alizarin zu Anthracen reduziert.

86. Phenanthrenchinon: $C_{14}H_8O_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.CO \\ \vert \qquad \vert \\ C_6H_4.CO \end{array}$.

Litteratur: Fittig, Ostermayer, Ann. (1873) **166**,365; Graebe, Ann. (1873) **167**,140; Anschütz, Schultz, Ann. (1878) **196**,38.

Chemischer Vorgang:

$$\underset{\text{(Phenanthren)}}{\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \vert \qquad\quad \Vert \\ C_6H_4-CH \end{array}} + K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = \underset{\text{(Phenanthrenchinon)}}{\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \vert \qquad\quad \vert \\ C_6H_4-CO \end{array}} + K_2SO_4$$

$$+ Cr_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O.$$

Darstellung:

25 g Roh-Phenanthren,
2 × 75 g Kaliumbichromat,
230 g rohe Schwefelsäure,
375 ccm Wasser.

Digitized by Google

In einer etwa 2 Liter fassenden Porzellanschale werden 230 g rohe Schwefelsäure mit 375 ccm Wasser und 75 g Kaliumbichromat erwärmt und zu der entstandenen Lösung 25 g rohes Phenanthren in kleinen Anteilen hinzugefügt. Die alsbald eintretende Reaktion ist anfangs ziemlich heftig: Das Phenanthren schmilzt; es entweichen Kohlendioxyd und Wasserdampf, und die Masse schäumt auf, während die chromsäurehaltige Flüssigkeit sich grün färbt. Um das Ueberschäumen zu verhindern, ist es ratsam, im Anfange die Flamme zu entfernen und das Gemenge gut durchzurühren. Sobald die Einwirkung ruhiger von statten geht, unterstützt man dieselbe durch gelindes Erwärmen, trägt nach und nach unter häufigem Umrühren noch 75 g fein gepulvertes Kaliumbichromat ein und hält das Ganze noch einige Minuten in ruhigem Kochen. Man lässt dann erkalten, fügt etwa ½ Liter Wasser hinzu, filtriert die krümelige, rotgelbe Masse durch ein (vorher mit Wasser ausgekochtes) Leinwandfilter und wäscht mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abläuft.

Das so gewonnene Rohprodukt besteht aus einem Gemenge verschiedener Substanzen und enthält neben Phenanthrenchinon hauptsächlich noch Anthrachinon, etwas Diphenylenketon, Carbazol und unveränderte Kohlenwasserstoffe des Roh-Phenanthrens.

Diesem Gemenge lässt sich das Phenanthrenchinon am leichtesten durch Digerieren mit frischer, konzentrierter Natriumbisulfitlösung bei einer Temperatur von 50—60° entziehen.

Die genannten Nebenprodukte bleiben hierbei als violettschwarze, körnige Masse zurück, während das entstandene Phenanthrenchinon leicht als Bisulfitdoppelverbindung in Lösung geht; aus derselben fällt es auf Zusatz von roher Schwefelsäure und etwas Kaliumbichromat in Gestalt feiner, gelber, wolliger Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen ist es zur Weiterverarbeitung, z. B. zur Darstellung von Diphensäure, hinreichend rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig kann es völlig rein erhalten werden. — Die Ausbeute hängt wesent-

Digitized by Google

lich vom Gehalte des Rohmaterials an Phenanthren ab; z. B. gaben 25 g Roh-Phenanthren 14—15 g reines Phenanthrenchinon.

Eigenschaften:

Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt 205°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol und in Aether, leicht in heissem Eisessig. Wird von konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit grüner Farbe gelöst und aus der Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer in farblosen Blättchen krystallisierenden Verbindung, $C_{14}H_8{<}^{OH}_{O.SO_3Na} + 2H_2O$, die in Wasser leicht löslich ist und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung des Chinons zerlegt wird. Geht durch Reduktionsmittel leicht in Phenanthrenhydrochinon, $C_{14}H_{10}O_2$, über.

Bildet mit salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung das in hellroten Nadeln krystallisierende Phenanthrenchinonhydrazon, $C_{20}H_{14}N_2O$, vom Schmelzpunkt 165° und mit Hydroxylamin je nach den Bedingungen das Monoxim,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C{:}N(OH) \\ \;| \qquad | \\ C_6H_4.CO \end{array}$$, oder das Dioximanhydrid, $$\begin{array}{l} C_6H_4.C{:}N \\ \;| \qquad | \quad >O. \\ C_6H_4.C{:}N \end{array}$$

Zum Nachweise von Phenanthrenchinon dient seine Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und thiotolenhaltigem Toluol: Zu 5 ccm einer Lösung von Phenanthrenchinon (0,5 g) in Eisessig (100 ccm) fügt man 1 ccm gewöhnliches Toluol und tröpfelt unter Kühlung und Schütteln 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu; es entsteht eine blaugrün gefärbte Flüssigkeit. Giesst man nach einigen Minuten die saure Lösung in Wasser, so scheidet sich ein Farbstoff von der Formel $C_{19}H_{12}SO$ aus, der beim Schütteln mit Aether in diesen mit violettroter Farbe übergeht. Die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich und tritt noch deutlich bei Anwendung von nur einem Tropfen der nach obigen Verhältnissen bereiteten Lösung des Phenanthrenchinons in Eisessig ein.

Digitized by Google

87. Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester:

$$C_{14}H_{21}NO_4 = \begin{array}{c} H\;\;CH_3 \\ \diagdown\!\!/ \\ C_2H_5OOC\diagdown\;\diagup\;\diagdown\;\diagup COOC_2H_5 \\ \| \qquad \| \\ CH_3\diagup\;\diagdown N \diagup\;\diagdown CH_3 \\ | \\ H \end{array}.$$

Litteratur: Hantzsch, Ann. (1882) **215**,8; Michael, Ann. (1884) **225**,128.

Chemischer Vorgang:

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ . \\ CHO \\ \\ NH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H_2C.COOC_2H_5 \\ | \\ OC.CH_3 \end{array}$$

(Acetessigester) (Aldehyd, Ammoniak)

$$= \begin{array}{c} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad . \\ C_2H_5OOC.C - CH - C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH_3.C - NH - C.CH_3 \end{array} + 3H_2O.$$

(Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester)

Darstellung:

26 g Acetessigester,
6,7 g Aldehydammoniak.

In einem kleinen Becherglase erwärmt man 26 g Acetessigester (S. 36) mit 6,7 g Aldehydammoniak (S. 75), wobei sich das Aldehydammoniak im Ester zunächst klar auflöst. Bei stärkerem Erwärmen trübt sich jedoch die gelblich gefärbte Flüssigkeit bald durch ausgeschiedene Wassertröpfchen; gleichzeitig steigert sich die Temperatur freiwillig, so dass die Flüssigkeit in gelindes Sieden gerät. Hierbei entweichen geringe Mengen von Aldehyd. Da sich der Prozess einige Zeit von selbst im Gange erhält, entfernt man die Flamme, sobald die Einwirkung beginnt, erwärmt erst wieder, wenn sie nachlässt, und kocht schliesslich noch kurze Zeit, indem

Digitized by Google

man die nun intensiver gefärbte und dicklich gewordene Flüssigkeit, in welcher Wassertropfen suspendiert sind, tüchtig umrührt. Die Reaktion ist in kurzer Zeit (höchstens 5 Minuten) beendet. Zu dem noch warmen Gemische fügt man nun Alkohol bis zur Klärung, lässt erkalten, saugt die ausgeschiedenen, fast farblosen Krystalle des Hydroesters gut ab und befreit sie durch Waschen mit Wasser von der Mutterlauge. In diesem Zustande sind sie zur weiteren Verwendung hinlänglich rein. Aus den Mutterlaugen setzen sich noch nach längerem Stehen nicht unwesentliche Mengen von minder reinem Produkt ab, das durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt wird. — Die Ausbeute beträgt etwa 70 Prozent der theoretisch berechneten.

Eigenschaften:

Hellblau fluoreszierende, farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt 131°. Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, reichlich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Chloroform. In verdünnten Mineralsäuren unlöslich, dagegen in kalter, konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure unzersetzt löslich.

88. Collidindicarbonsäurediäthylester:

$C_{14}H_{19}NO_4 =$

CH_3

C_2H_5OOC — ring — $COOC_2H_5$

CH_3 — N — CH_3 .

Litteratur: Hantzsch, Ann. (1882) **215**,21; Michael, Ann. (1884) **225**,123.

Chemischer Vorgang:

$$C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2 + O = C_{10}H_9NO_4(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

(Dihydrocollidindicarbonsäureester) (Collidindicarbonsäureester)

Darstellung:

10 g Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester,
10 g Alkohol.

Digitized by Google

10 g Dihydrocollidindicarbonsäureester werden mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol übergossen; in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch leitet man nun so lange Salpetrigsäureanhydrid[1]) ein, bis sich eine Probe der Mischung in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwickelung, so dass auch die anfangs vom Alkohol nicht gelöste Substanz allmählich von ihm aufgenommen wird und nach vollendeter Oxydation vollkommen in eine gelb gefärbte Flüssigkeit verwandelt ist. Der überschüssige Alkohol wird jetzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade verdampft und zu dem dickflüssigen Rückstande verdünnte Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion hinzugegeben.

Hierbei scheidet sich der Collidindicarbonsäureester als schweres, dunkelgelb gefärbtes Oel ab; man nimmt es in Aether auf, trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit, trocknet mit geglühtem Kaliumcarbonat und destilliert darauf, wobei der Collidindicarbonsäureester sogleich konstant und ohne Zersetzung zwischen 308—310° als gelbliches Oel übergeht. — Die Ausbeute beträgt 7,5—8 g Collidindicarbonsäureester.

Eigenschaften:

Hellgelbes Oel. Siedepunkt 308—310°. Spez. Gew. 1,087 bei 15°.

Löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird durch alkoholisches Kali in der Wärme leicht verseift. Die aus dem entstandenen Kaliumsalze freigemachte Collidindicarbonsäure liefert beim Glühen mit Kalk das bei 171—172° siedende Collidin, $C_5H_2N(CH_3)_3$.

---

[1]) Zur Darstellung von Salpetrigsäureanhydrid übergiesst man in einem kleinen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt erbsengrosse Stücke Arsentrioxyd mit konzentrierter Salpetersäure (d = 1,30 — 1,35), unterstützt die durch Erhitzen eingeleitete Einwirkung zeitweise durch gelindes Erwärmen und lässt das Gas, bevor es in das Absorptionsgefäss gelangt, eine kalt gehaltene, leere Waschflasche passieren, in welcher die mitgerissene Salpetersäure sich kondensiert.

Digitized by Google

89. Chinolin:

$$C_9H_7N = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ N = CH \end{matrix}\right. = $$

Litteratur: Skraup, Monatsh. (1880) **1**,317, (1881) **2**,141; Königs, Ber. (1880) **13**,911; Walter, J. pr. Ch., N. F. (1894) **49**,549.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.NO_2 + 2C_6H_5.NH_2 + 3C_3H_5(OH)_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O.$$

(Nitrobenzol) (Anilin) (Glycerin) (Chinolin)

Darstellung:

24 g Nitrobenzol,
38 g Anilin,
120 g Glycerin,
100 g konzentrierte Schwefelsäure.

24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin werden in einem etwa 1½ Liter fassenden Rundkolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist, und das Gemisch sodann im Digestorium an einem langen, gut wirkenden Rückflusskühler auf dem Drahtnetz mit einfachem Bunsenschen Brenner erwärmt. Zu Beginn muss die Operation sorgsam überwacht werden, um die erste, sehr stürmische Einwirkung zu regeln; man erhitzt so lange, bis eine an Dampfentwickelung bemerkbare Reaktion eben eintritt. Die Flamme wird jetzt sogleich ausgedreht; die Flüssigkeit gerät ins Kochen, das nach einigen Minuten nachlässt, um alsbald wieder, wenn auch mit verminderter Heftigkeit zu beginnen.

Nachdem die Reaktion vorüber ist, wird der Kolbeninhalt noch während drei Stunden auf dem Sandbade in gelindem Sieden gehalten. Nur wenig Nitrobenzol ist alsdann unverändert geblieben. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukte wird es durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. In dem hierbei bleibenden Rückstande setzt man die Basen (Chinolin, Anilin) mit Natronlauge in Freiheit und treibt sie mit Wasserdampf über.

Digitized by Google

Die Trennung des Anilins vom Chinolin geschieht in der Weise, dass man das wässerige, das Gemenge der Basen enthaltende Destillat mit überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, zur sauren Lösung so viel Natriumnitrit hinzugiebt, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln nach Salpetrigsäureanhydrid riecht und darauf das gebildete Diazobenzolsalz durch Kochen der Lösung zersetzt. Die Zersetzung ist beendet, wenn keine Stickstoffentwickelung mehr wahrzunehmen ist. Man übersättigt dann wieder mit Natronlauge und destilliert das Chinolin mit Wasserdampf ab. Das Destillat wird mit Aether extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Aethers bleibende und mit etwas Aetzkali getrocknete Chinolin rektifiziert. — Die Ausbeute beträgt 40—42 g.

Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 238°. Spez. Gew. 1,108 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Einwertige Base. Von ihren Salzen ist das schwer lösliche Bichromat, $(C_9H_7N)_2 . H_2Cr_2O_7$, charakteristisch, welches aus heissem Wasser in glänzenden, gelben Nadeln krystallisiert. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, wird als orangegelber Niederschlag erhalten, wenn man einige Tropfen der Base in verdünnter Salzsäure löst und Platinchloridlösung hinzufügt. Es krystallisiert aus heisser, verdünnter Salzsäure in roten Nadeln.

90. Phenylakridin: $C_{19}H_{13}N = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$.

Litteratur: Bernthsen, Ann. (1884) **224**,13.

Chemischer Vorgang:

$$C_6H_5.NH.C_6H_5 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} = C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ | \\ N \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 + 2H_2O.$$

(Diphenylamin) (Benzoesäure) (Phenylakridin)

Digitized by Google

Darstellung:

25 g Benzoesäure,
35 g Diphenylamin,
75 g Zinkchlorid.

25 g entwässerte, d. h. geschmolzene und wieder erstarrte Benzoesäure werden mit 35 g käuflichem Diphenylamin und 75 g geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid in einem kleinen Kolben während 10 Stunden im Oelbade auf 260° erhitzt. Dabei verflüchtigen sich kleine Mengen von Benzoesäure. Nach dem Erkalten stellt die Schmelze eine spröde, braune, glänzende Masse dar. Man löst sie in heissem Alkohol, giesst die heisse Lösung in konzentriertes, überschüssiges Ammoniakwasser und setzt nach einiger Zeit viel Wasser zu. Die als gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag gefällte Base wird abfiltriert und zur Trennung vom Diphenylamin mit kaltem Alkohol angerührt. Fast alles Diphenylamin geht dann neben wenig Phenylakridin in Lösung, und das nach dem Absaugen als gelblich gefärbtes Krystallmehl hinterbleibende Phenylakridin, dem meist nur wenig Zinkhydroxyd beigemischt ist, liefert schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder Benzol ein nahezu reines Produkt; dasselbe ist für die meisten Zwecke direkt verwendbar. Auch durch Darstellung des schön krystallisierenden salzsauren Salzes und Zerlegung desselben mit Ammoniak oder Natronlauge kann die Base leicht gereinigt werden. — Man erhält reichlich die von Bernthsen angegebene Ausbeute, nämlich etwa 25 g der rohen Base.

Eigenschaften:

Dünne, farblose Prismen aus Alkohol, aus Benzol in gelblichen, triklinen Prismen mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches sie leicht abgeben, oder auch in benzolfreien, gelben, monoklinen Tafeln. Schmelzpunkt 181°. Siedepunkt 403—404°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Methyljodid addiert sich bei 70—100° an Phenylakridin unter Bildung von Methylphenylakridiniumjodid, $C_{19}H_{13}N.CH_3J$, welches mit Natronlauge die Ammoniumbase, $C_{19}H_{13}N.CH_3(OH)$

Digitized by Google

(Schmelzpunkt 140°, aus Benzol krystallisiert), liefert. Giebt mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung Phenylhydrakridin,

$$C_6H_4 \overset{\overset{H \diagdown \diagup C_6H_5}{C}}{\underset{\underset{H}{\overset{|}{N}}}{<\quad>}} C_6H_4 \, ,$$

das aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164° krystallisiert.

Digitized by Google

Alphabetisches Register.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Kürzlich wurde vollendet:

Handbuch der anorganischen Chemie.

Unter Mitwirkung von

Dr. Benedict, Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel

herausgegeben von

Dr. O. Dammer.

Drei Bände, complet. gr. 8. 1892—1894. geh.

Band I	**Mark 20.—**	**Band II[2]**	**Mark 25.—**
„ II[1]	**„ 18.—**	**„ III**	**„ 2[illegible].—**

Die **Vollendung ei**[illegible] **fass**[illegible]**nden** [illegible]**d gr**[illegible] [illegible] **Werkes innerhalb eines Zeitraumes von zwei** [illegible] **eine** [illegible] **n der chemischen Literatur kaum noch einm**[illegible] [illegible]**kar** [illegible] gibt sich hieraus für die Benutzung des V[illegible] [illegible]**nei** [illegible] gegenwärtig kein anderes, ein **vollständiges** [illegible] **der anorganischen Chemie** darbietet.

Die glänzende Au[illegible] [illegible] nahmen in der gesammten Fachpresse ge[illegible] [illegible] Herausgeber und Mitarbeiter ihre Aufgab[illegible] [illegible]ch gelöst haben. **Gründlichkeit und prakti**[illegible] [illegible]**digkeit, Kürze und Präcision, sowie kla**[illegible] [illegible] in allen Fachblättern immer wiederho[illegible] [illegible] *Diction in den uns vorliegenden beiden B*[illegible] [illegible]*räcis und klar*" — sagt die Pharmaceut. [illegible] 189[illegible]

Das **Handbuch** [illegible] **auc**[illegible] [illegible]**te,** da es an Reichthum der Angaben [illegible] [illegible] grösst[illegible] [illegible]schen Literatur verglichen werden kann [illegible] hinter [illegible]sen [illegible] ücksteht. Vielen Lesern wird eine hier z[illegible] [illegible] [illegible]ische Zusammenstellung der chemische[illegible] [illegible] [illegible] die Benutzung der chemischen Literatur [illegible]

Das Buch entspricht [illegible] [illegible]esten **Beilstein's** Handbuch der organischen C[illegible] [illegible] auf dem Arbeitsfelde der anorganischen Chemie un[illegible] [illegible] wer[illegible] [illegible] *-Ztg. 1893, No. 59.*

Hiernach erscheint de[illegible] [illegible] Dammer[illegible] ohne Zweifel als sehr werthvoll für denjenigen, w[illegible] [illegible]er wiss[illegible] [illegible]ftlich [illegible] [illegible]nen Abschnitte sind ganz vorzüglich und gewisse[illegible] [illegible]aft abgefasst. *Zeitschrift* [illegible] *rgan.* [illegible] *mie, Bd. V, 1. Heft.*

Schon allein hierin ([illegible] der raschen Vollendung) lieg[illegible] ein gros[illegible] Vorzug des Werkes begründet, welches, wie aus [illegible]inem Gusse bearbeitet, [illegible]in Gesammtbild aller Forschungen auf dem Gebiete der anorganis[illegible] Ch[illegible], zur [illegible]tet, wie kein anderes. [illegible]*hes Centralblatt 1894.*

Das Buch kommt de[illegible] [illegible] ach ei[illegible] [illegible] [illegible]en Nachschlagewerk in der anorganischen Chemie, d[illegible] heutigen Stand[illegible] [illegible] entspricht, voll und ganz entgegen. [illegible] *chem. Unterricht.*

Wenn die Lieferung [illegible] als es in Aussicht gestellt wird, so wird sich [illegible] [illegible]as danach besteht, und bei seiner Gediegenheit in den Kreisen der Anorganiker bald eben so viele Freunde erwerben, wie das von Beilstein in denen der Organiker. *Chemisch-techn. Repertorium 1892, I., 2.*

Wir können hier nochmals die knappe Darstellung bei grosser Fülle des gebotenen Materials und der Quellennachweise hervorheben. Das Werk ist ein vortreffliches Nachschlagebuch. *Biedermann's chem.-techn. Jahrbuch 1894.*

Im Dammer'schen Handbuch dürfen wir sonach ein schönes und vollständiges Werk begrüssen, und kann ihm somit eine ausgedehnte Verbreitung gewiss prognosticirt werden. *Oesterr. Chem*[illegible] *Ztg. 1892, No. 17.*

Digitized by Google



Digitized by Google